



TITLE:

EXAFSによるセレン-テルル混合鎖
の構造に関する研究(
Dissertation_全文)

AUTHOR(S):

乾, 雅祝

CITATION:

乾, 雅祝. EXAFSによるセレン-テルル混合鎖の構造に関する研究. 京都大学, 1989, 理学博士

ISSUE DATE:

1989-01-23

URL:

<https://doi.org/10.14989/doctor.k4135>

RIGHT:

学位申請論文

乾 雅 祝

学位申請論文

5

EXAFSによるセレン-テルル
混合鎖の構造に関する研究

10

乾 雅 祝

15

概要

本論文はセリンおよびセリン-テイルル混合系の鎖状構造とその安定性について種々の角度から検討を加えたものである。モルテナイト結晶の有する直径 6.7\AA の一次元細孔中に肉い込めた孤立セリン鎖およびセリン-テイルル混合鎖について、セリンK吸収端の広範囲X線吸収微細構造 (EXAFS) 測定を行ないセリン原子周辺の原子配置に関する情報を得た。比較のため同じく共有結合で結ばれた2配位鎖状構造を有する trigonal 結晶相およびアモルファス相のセリン-テイルル混合系についても同様の測定を行なった。その結果モルテナイト細孔中の孤立セリン鎖の結合長は 2.34\AA で結晶セリンの結合長より 0.03\AA 短いことがわかった。これは隣接鎖間の相互作用がない孤立したセリン鎖では鎖内共有結合が強いことを意味する。またより近接までの原子間距離を求めた結果、孤立セリンの安定な鎖構造は trigonal 結晶の3回らせん構造とは異なり、結合

角 102.1° , 二面角 74.7° の 3.5 回らせん構造であることが明らかになった。

次に光電子のセレンおよびテルル原子からの後方散乱振幅の波数依存性が両者で大きく異なることを利用して、セレン-テルル混合鎖におけるセレンに隣接するセレンおよびセレンに隣接するテルルの分布および配列についての情報を得た。混合鎖においてセレンとテルルはランダムに配列しており、セレン-テルル結合はセレン-セレン結合より約 0.2 \AA 長いことが明らかになった。また孤立セレン-テルル混合鎖ではテルル濃度が増加するとき、セレン-テルル結合長はほとんど変化しないがセレン-セレン結合長は伸びるという興味深い事実が明らかになった。これはテルルの lone pair 軌道からセレンの反結合 σ^* 軌道への荷電移動によりセレン-セレン結合が弱められるためと考えられる。次にこの結合状態の変化が電子状態にどのように反映されるかをみるため光音響分光 (PAS) 測定を行ない、

セレン-テルル混合鎖の光学ギャップを求めた。孤立セレン鎖の光学ギャップは 2.3eV で、trigonal 結晶セレンに比べ著しく大きい。また孤立混合鎖の光学ギャップはテルル濃度の増加に伴い低エネルギー側へ移動し、その変化は trigonal 相と比べて小さい。これらの結果は lone pair 軌道と反結合 σ^* 軌道の混成がセレン-テルル混合鎖の鎖状構造を大きく支配することを示唆する。

目次

§ 1. 序論	5
§ 2. 実験方法	16
2-1 試料製作法	16
2-2 EXAFS測定	21
2-3 光音響分光(PAS)測定	26
§ 3. EXAFSデータの解析	32
§ 4. 結果と考察	60
4-1 モルデナイト細孔中のセレン鎖の構造	60
4-2 孤立鎖を構成する原子数と局所構造	72
4-3 細孔内壁との相互作用	77
4-4 セレン-テルル混合鎖のEXAFS	80
4-5 孤立セレン-テルル混合鎖のPAS	99
§ 5. まとめ	111
謝辞	114
参考文献	115

§ 1. 序論

周期律表で第 6 列に属するイオウ、セレン、テルルはカルコゲンと呼ばれる。シリコンやゲルマニウムのような四面体配位をもつ半導体は 3 次元的に共有結合で結ばれたネットワークを構成しているのに対し、カルコゲンは 2 配位共有結合で繋がった鎖状または環状の構造を有し、分子間が比較的弱い結合で結ばれる分子性固体を形成する。

セレンの最も安定な結晶は trigonal 結晶で図 1 に示すように C 軸方向に伸びる 3 回対称構造を有する¹⁾。この C 軸方向に伸びる 2 配位共有結合で結ばれた原子鎖が ab 面上で hexagonal に配列する。その鎖内結合距離は 2.37 \AA 、結合角 103° 、二面角（鎖内で隣りあう 3 つの原子のつく成る面の間の角度）は 90° に近い 101° である。結晶セレンには 8 員環分子からなる monoclinic 相も存在し、分子の重なり方により α 、 β 、 γ の 3 つの型が知られている。図 2 に α -monoclinic 相セレンの構造を示す²⁾。分子内共有結合距離

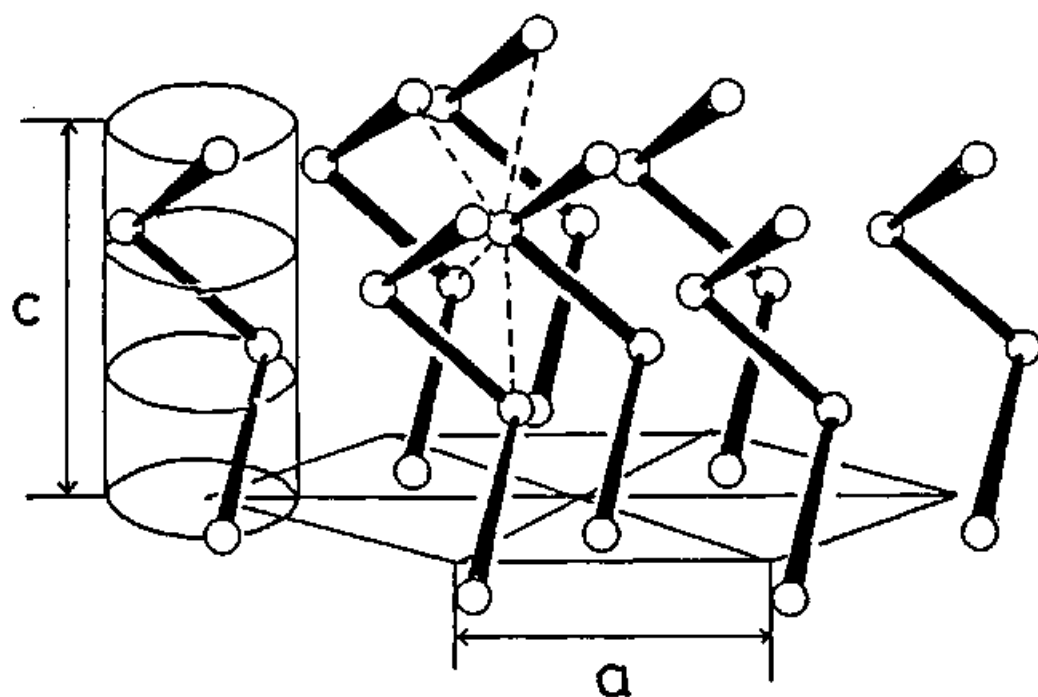


図 1. trigonal セレンの構造。破線で結ばれた 4 つの原子が中心原子の第 2 近接原子である。

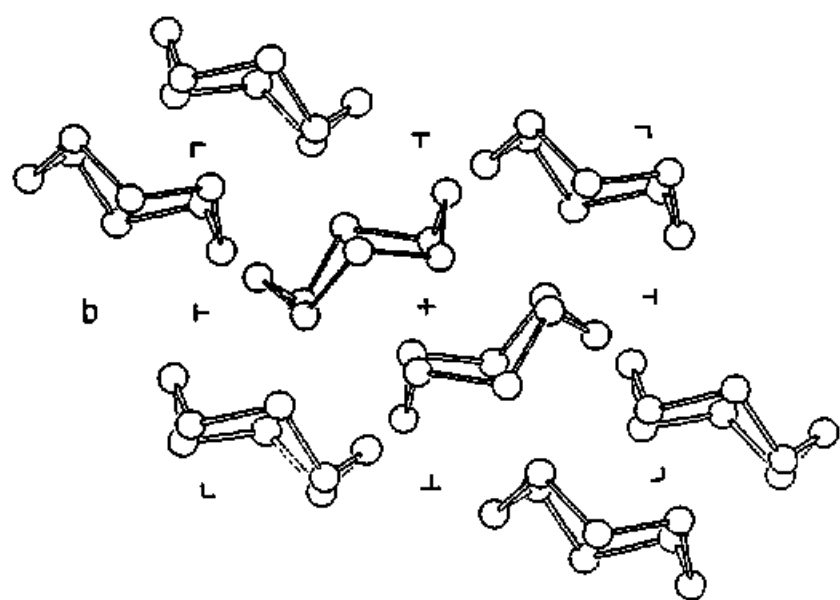


図 2. α -monoclinic セレンの構造

は 2.34 \AA で trigonal 相の鎖状分子の値よりも小さい。しかし結合角は 106° 、二面角は 101° で trigonal 相とほぼ等しい値をとる。鎖状分子と環状分子の構造的特徴的差異は二面角の符号の並び方である。原子を並べる進行方向に対して二面角を $+++ \dots$ あるいは $--- \dots$ と同じ向きにとるとき原子の配列はらせん鎖を形成する。一方二面角の符号を $+ - + - \dots$ と交互に反対向きにとるとき原子の列は環状分子を形成する (図3参照)。

次に2配位共有結合で結ばれたセシンの電子構造をみる。セシンの最外殻電子配置は $4s^2 4p^4$ である。S-電子はP-電子より 10eV 程度エネルギーが低いので結合にはほとんど関与しない。4つのP-電子のうち2つは結合の軌道にはいり共有結合に参加する。残り2つは lone pair (LP) 電子となり共有結合に直接関与しない。このLP軌道が価電子帯の上部を形成し空いた反結合の*軌道が形成する伝導帯との間に約 2eV のギャップを生じ、セシンは半導体

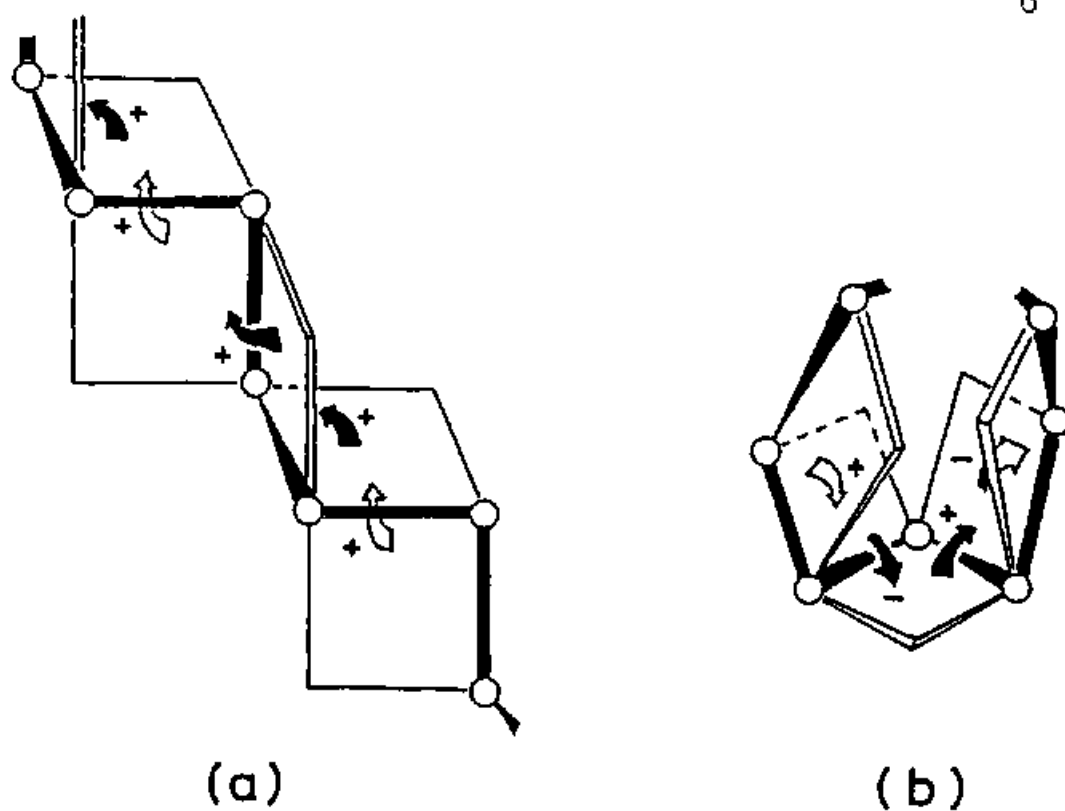


図 3. (a) 鎖状に配列した原子の二面角の符号の並び方
(b) 環状に配列した原子の二面角の符号の並び方

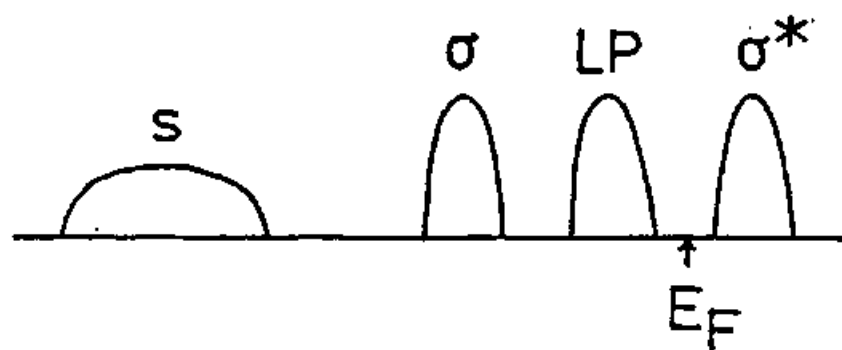


図 4. セレン鎖の電子状態密度の模式図

的性質を示す（図4参照）。

L P 電子はセシニ鎖の構造決定に大きな役割を果たしている。まず1本のセシニ鎖については、L P 軌道間の交換斥力およびL P 軌道と反結合 σ^* 軌道との相互作用により二面角が 90° に近い 101° に規定されることが知られている^{3,4)}。また trigonal 結晶ではL P 軌道は隣接する原子鎖の反結合 σ^* 軌道と向い合っているため鎖間に比較的強い結合が存在し鎖間距離は 3.44 \AA とセシニの Van der Waals 半径の2倍（ 4 \AA ）より短くなっている。

結晶テルルではセシニと同じ鎖状分子からなる trigonal 相のみ安定に存在する。その鎖内結合距離 r は 2.83 \AA 、結合角 103° 、二面角 101° である⁵⁾。テルルの鎖間距離 R は 3.50 \AA で鎖内結合距離に対する比 R/r は 1.21 である。これはセシニの trigonal 相の値 1.45 に比べると小さい。すなわちテルルはセシニに比べて共有結合の異方性が小さく鎖間結合が相対的に強まっている。8員環分子からなるセシニの mono-

clinic 相とイオウの orthorhombic 相について分子内結合距離に対する分子間距離の比をとるとそれぞれ 1.58, 1.65 となりセレンに比べイオウのほうが分子性が強いことを示唆する。イオウ, セレン, テルルの順に分子性が薄れ分子間結合が相対的に強くなることはラマン散乱⁶⁾や X 線バウアー測定⁷⁾からも指摘されている。

セレンをテルルで置換していくとき混合鎖の結合状態がどのように変わっていくかは興味深い。特に 1 本のセレン鎖およびセレン-テルル混合鎖を取り出してその構造や電子状態を調べることはカルコゲンの鎖内および鎖間相互作用が鎖状構造におよぼす効果を知る上で新しい情報を得ることができると考える。

最近モルテナイトの一次元細孔を利用して孤立セレン鎖をつくる試みが報告されている。モルテナイトはアルミニウムケイ酸塩からなるゼオライト（フッ石）の一種でシリコンを中心として 4 つの酸素が頂点に配置した SiO_4 四面体とこのシリコンをアルミニウムに置換した

AlO_4 四面体が構造の基本をつくり、これらの四面体が酸素を共有して結合し骨格をつくる。この斜方晶系に属する単位胞は $a = 18.13 \text{ \AA}$, $b = 20.49 \text{ \AA}$, $c = 7.52 \text{ \AA}$ ⁸⁾ で c 軸方向から投影した図5からわかるように有効径 6.7 \AA の一次元細孔が c 軸に沿って貫通する。我々が用いた Tosoh 社製の合成モルデナイト粉末 ($\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 20\text{SiO}_2$) は天然のものに比べ $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 比が高く細孔中に分布する Na^+ カチオンの数が少ない。図5に XEP で示される Na^+ イオンの位置のうち一次元細孔内壁上の位置にはほとんど分布していないことが確かめられている⁹⁾。荷電中性を保つため細孔中に分布する Na^+ イオンは容易に他のカチオンと交換できる。モルデナイト細孔中に吸着される水は加熱や減圧により、結晶骨格を壊すことなく脱水できる。trigonal セレンの1本のらせりを内包する円筒の直径は約 6 \AA でモルデナイトの一次元細孔に1本のセレン鎖を丁度納めることができる。

従来、モルデナイトなどミクロな細孔、空

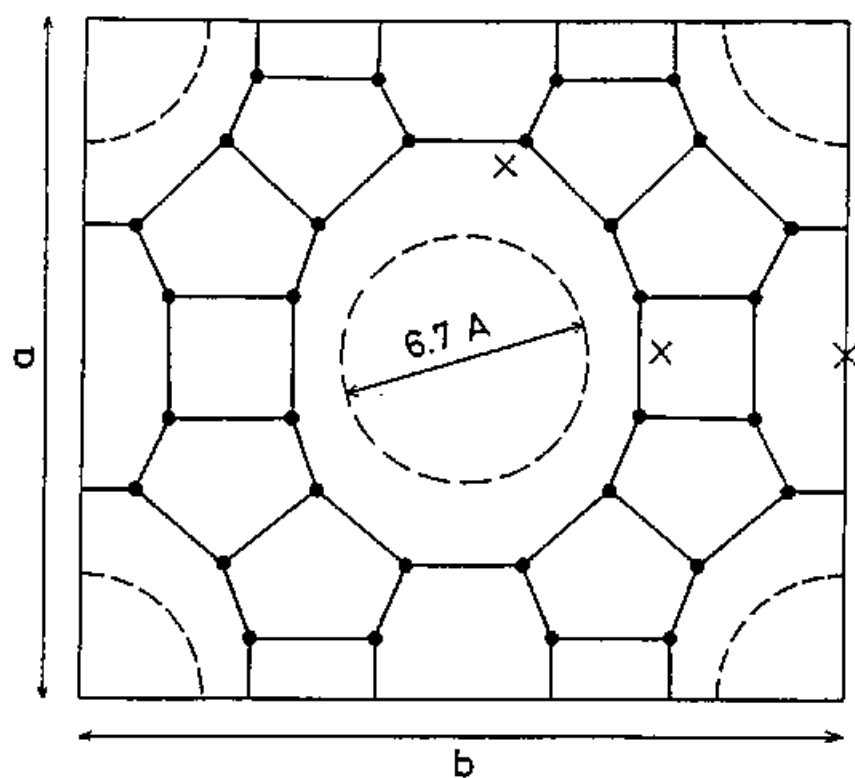


図5. モルデナイトの結晶構造（c軸方向からの投影図）。●印で示されるシリコンまたはアルミニウムの間は酸素原子を共有して結ばれる。点線で描かれた円が直径6.7Åの1次元細孔を表し×印で表された位置とその対称点にNa⁺カチオンが分布する。

洞を有するゼオライトは分子篩や触媒等応用
 面からの多くの研究が報告されている。しか
 しこのミクロな細孔、空洞中に金属、半導体
 を導入しその構造と物性を基礎的な立場から
 検討した例は少ない。極く最近になつてゼオ
 ライトの細孔、空洞を利用してヘリウム、水
 素、金属、半導体等の低次元状態を作製しそ
 の基礎物性を研究するグループが増加しつゝ
 ある。¹⁰⁾ Bogomolov は天然のモルテナイト単結
 晶（人工合成のものと比較すると不純物を多
 量に含む）を用いてセシニウムを細孔中
 に肉い込め光学的性質の測定を行なつた。導
 出された誘電定数 ϵ_2 の振舞ひはアモルファス
 セシニウムあるいはテルルに類似していることを
 報告している。我々のグループはすでにモル
 テナイトに内蔵された半導体セシニウムの光学ギ
 ャップは結晶に比べて著しく大きいこと、ま
 た低温でバンドギャップを照射することによ
 り所謂光黒化現象を示すことを見い出して
 いる。¹¹⁾ さらに交換性カチオンをコバルトなど

の遷移金属イオンに置換したモルテナイト中のセシニは遷移金属イオンのd軌道との混成により金属的振舞いを示すことを明らかにした。¹²⁾ Parise¹³⁾はモルテナイト等種々のセオライト空洞中のセシニの半導体特性について光学的性質、NMR等の磁氣的性質の測定から検討を行なっている。寺崎¹⁴⁾はセシニを内蔵するモルテナイト試料について高分解能電子顕微鏡を用い細孔中に存在するセシニの像を明確にとらえることに成功した。しかしながら通常のX線回折等の手段を用いてモルテナイト細孔中の孤立セシニ鎖の原子配列に関する情報を直接得るのは困難で、現在のところ詳細な構造解析を行なった例はない。

本研究ではモルテナイト細孔中のセシニ鎖およびセシニをテルルに置換した孤立セシニ-テルル混合鎖の構造についてセシニK吸収端近傍のEXAFS測定を通して検討を行なう。EXAFSは注目するセシニ周辺の動径分布の情報を直接得ることが出来るため非常

に有効である。一次元細孔中に内包される孤立したセシンの鎖構造を結晶やアモルファス状態のものと比較することは興味深い。EXAFSデータから原子間距離や配位数などの構造に関する情報を得るためには後述するように位相シフト、原子の後方散乱振幅等の知識が必要となるが、解析についての処理方法、理論的背景等幾多の未解決な問題がある。種々の状態にあるセシンのEXAFSデータを比較しその解析方法を検討することは、手段であるEXAFSそのものの研究にも重要な手がかりを与えると考えられる。特に2配位共有結合で結ばれた鎖状のセシンは最も単純な検討材料の一つでもある。この論文ではEXAFSの測定から求めた種々の環境下にあるセシンの結合長の変化を側面から検討するため光音響分光(PAS)測定から得た電子状態の変化についてもふれる。

§ 2. 実験方法

2-1 試料製作法

(a) セシニ-テルル混合鎖を内蔵したモデルナイト試料

脱水したモデルナイトとセシニまたはセシニ-テルル混合蒸気を共存させることにより細孔中にセシニ鎖またはセシニ-テルル混合鎖を肉に込めることができる。その手順を次に示す。

(i) 人工合成モデルナイトを蒸留水で煮沸し洗浄する。

(ii) モデルナイトとセシニまたは適当な組成のセシニ-テルルの塊を秤量し、図6のように加工したパイレッフス管に入れ Diffusion pump で真空排気を行なう。

(iii) 脱水のためモデルナイトの部分を 10^{-4} Pa 程度の真空度で 3~4 時間かけて 350 °C まで加熱し 3 時間保持した後、図6の矢印の部分で封入する。

(iv) パイレッフス封入管を炉に入れ加熱す

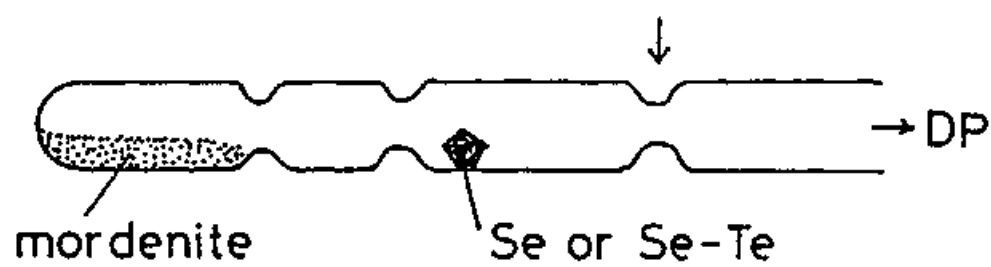


図 6. モルデナイト試料を製作するためのパイレックス管。矢印の部分で封入する。

る。セレンは 350°C で 5 ~ 6 時間保持するとモルテナイトに完全に吸蔵され白色粉末は黄橙色に変色する。(セレンの融点は 217°C である。) セレン-テルル混合鎮の場合はセレンに比べ吸蔵されにくく、 550°C (テルルの融点は 449°C) で 1 ~ 2 日保持した。

蒸留水で洗淨した交換性カチオンとして Na^{+} イオンを含むモルテナイト (過程 (i)) を 0.1N の硝酸ルビジウムまたは塩化ルビジウム水溶液に浸すことにより、交換性カチオンを Na^{+} イオンから Rb^{+} イオンに置き換えた。得られたルビジウム型モルテナイトを蒸留水で洗淨した後、(ii) ~ (iv) は同じ手順でセレンを吸蔵させた。モルテナイト細孔中のセレン-テルル混合鎮のテルル濃度はセレン-テルルの塊の組成を変えることにより調整した。テルル濃度が増すとモルテナイトは黄橙色からこげ茶色に変色する。モルテナイト細孔中に吸蔵されたセレン-テルルの組成は京都大学理学部付属機

器分析センターで原子吸光分析を行ない求めた。セレン及びセレン-テルルを内蔵してもモルテナイトの結晶が破壊されないことは粉末X線回折実験により確かめた。図7にセレンを吸蔵する前・後の粉末X線回折パターンを示す。セレンを吸蔵したモルテナイトの Bragg ピークの相対強度はモルテナイト結晶と差がみられるが、セレンの原子配列についての情報を与える新しいピークは見い出されなかった。

(b) 結晶およびアモルファスセレン-テルル試料

アモルファスセレンおよびセレン-テルル混合系は純度 99.999% のセレン及びテルルを当量石英管に真空封入し、セレンは 400°C 、セレン-テルル混合系は 600°C で十分攪拌した後、氷水を用いて急冷凍結させることにより製作した。trigonal 結晶セレン及びセレン-テルル混合系はアモルファス試料または急冷凍結して得た多結晶を 150°C で 4~5 時間焼

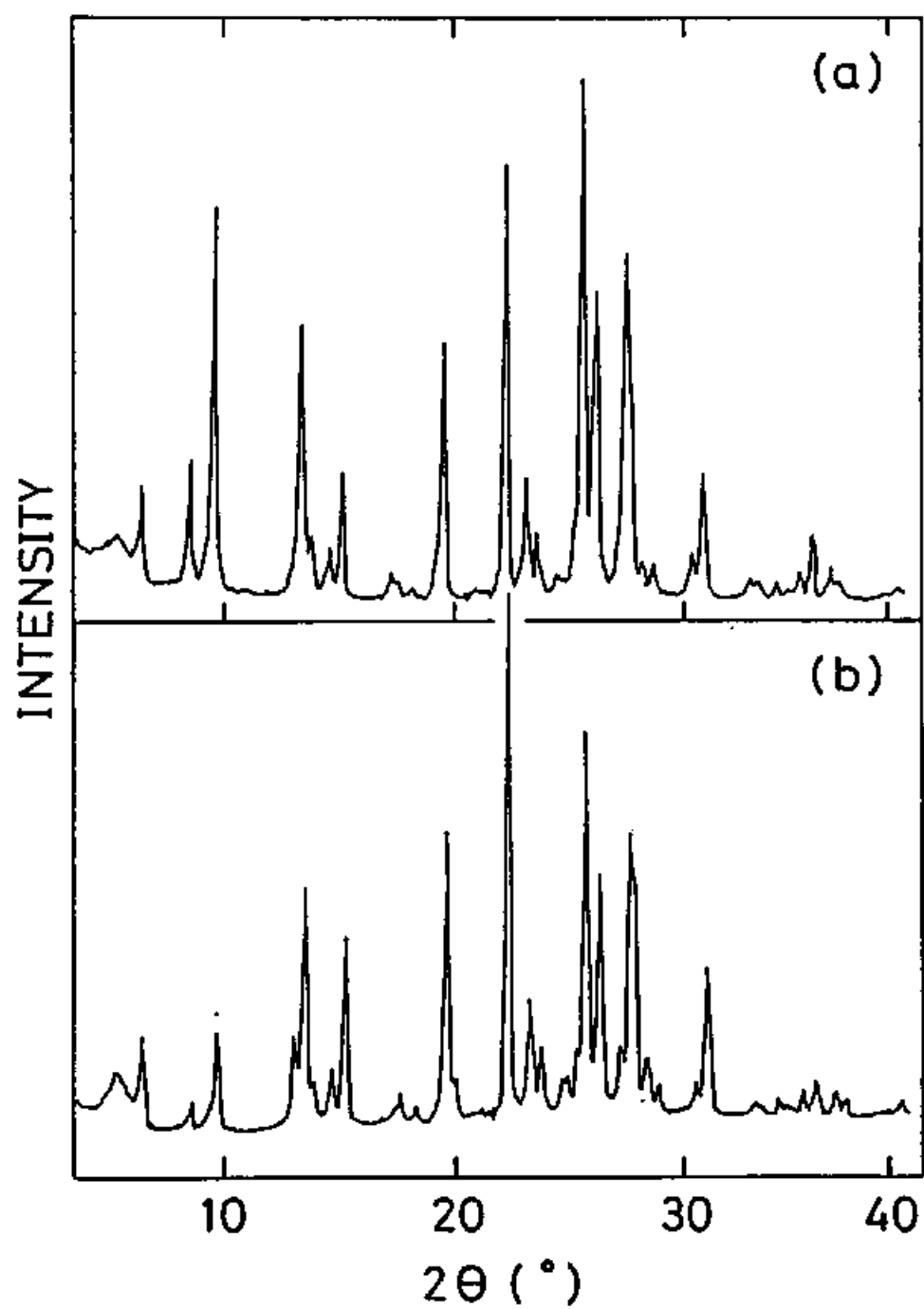


図7. 脱水したモルデナイト (a) およびセレンを内蔵するモルデナイト (b) の粉末X線回折パターン

鈍することにより製作した。粉末X線回折実験によりアモルファス試料が結晶化していないことを確かめた。

2-2. EXAFS測定

EXAFS測定には高エネルギー物理学研究所放射光実験施設のBL10Bステーションに設置されたEXAFS測定装置を用いた。

図8は2.5 GeV電子加速器により入射された電子を100 mA蓄積リングに蓄積して偏向電磁石により電子を加速したときの放射光スペクトルを示す¹⁵⁾。図9はEXAFS測定装置の概略図である¹⁶⁾。出射方向一定の2結晶モノクロメーターにより単色化されたX線ビームの位置はBragg角に伴い上下に変化するが、出口スリット、試料、X線検出器を載せたステージを同期して動かすことによりビームに対する試料の位置は固定される。

モノクロメーターにはシリコン(311)チャンネルカットモノクロメーター((311)結

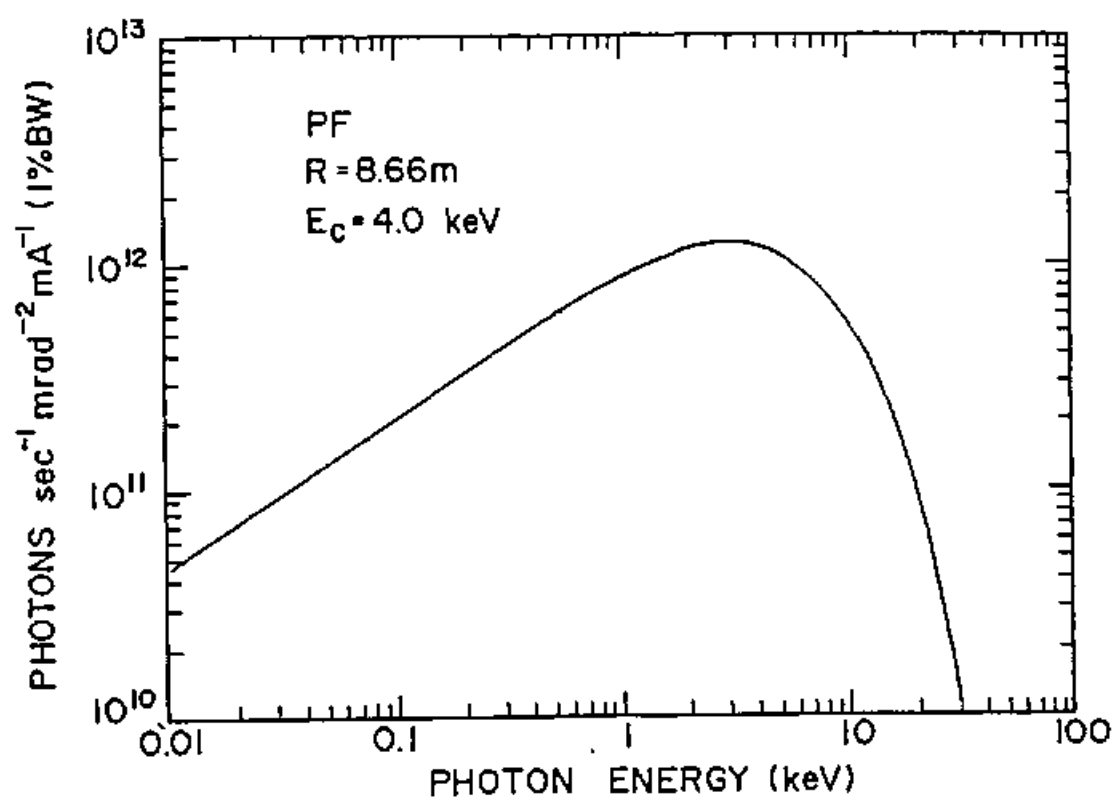


図 8. 放射光スペクトル

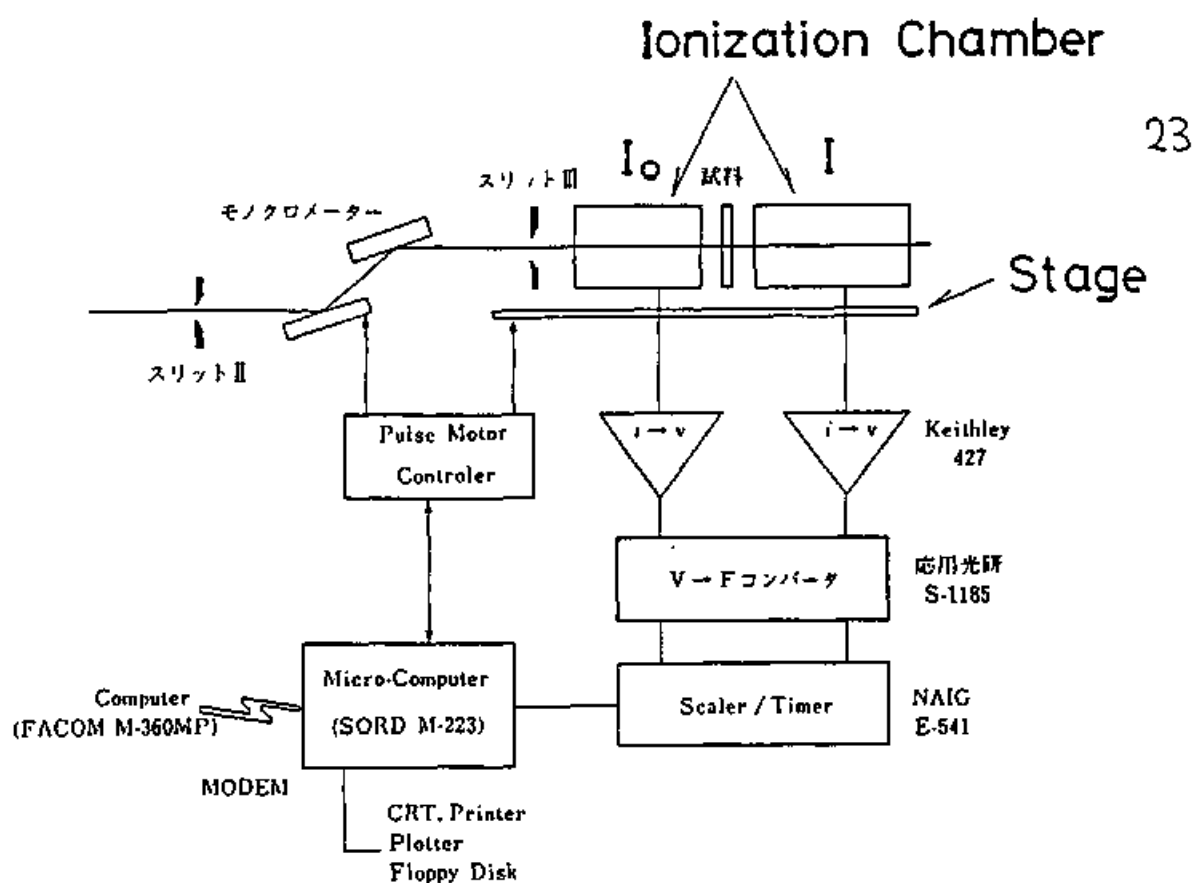


図 9. EXAFS 測定装置の概略図

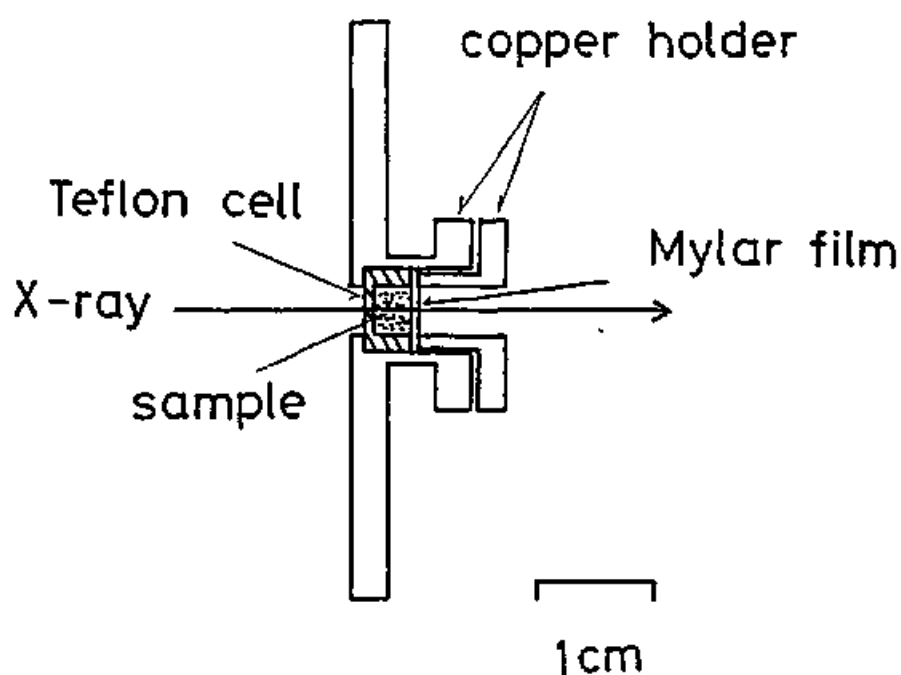


図 10. モルデナイト試料の EXAFS 測定のためのテフロンセルと銅ホルダー

晶面が向いあうようにシリコン単結晶ブロッ
クに溝を掘、たもの)を用いた。エネルギー
分解能は 9 keV (Bragg 角 24.8°) で 1 eV である。
単色化された X 線の光子束は $2.5 \text{ GeV } 50 \text{ mA}$ で蓄
積リングが運転されたとき 9 keV 以上のエネル
ギーで約 10^8 個/秒である¹⁵⁾。また通常測定可能
なエネルギー領域は $6 \sim 25 \text{ keV}$ である。

X 線検出器としては試料前・後に置かれた
イオンチェンバーを用いる。この検出器によ
り入射 X 線強度 I_0 と透過 X 線強度 I を測定す
る。セシウム K 吸収端 (12.66 keV) およびルビ
ウム K 吸収端 (15.2 keV) の測定の場合 I_0 の検
出には窒素 85% アルゴン 15% 混合ガス, I の
検出にはアルゴンガスをを用いた。I 検出用の
ガスは測定エネルギー領域より高エネルギー
側で検出感度の落ちるものを用いることによ
り、透過 X 線に混じる高調波の影響を押える。
ビームサイズはスリットにより水平方向に \sim
 10 mm , 鉛直方向に $0.5 \sim 2 \text{ mm}$ の範囲で可変であ
る。我々は 3 mm (水平) \times 1 mm (鉛直) のビームを

用いた。

イオンチェンバーの微小電流信号は電流増幅器により電圧信号に変換された後、V-Fコンバーターによりパルス周波数に変換されスケールによりカウントされる。セレン及びルビジウム吸収端の測定では1点につき1秒の積分を行なった後マイクロコンピュータに読み込んだ。1回のスペクトルの測定に要する時間は約20分である。

モデルナイト試料は吸湿性が強いためヘリウムガスに置換したグローブボックス中で図10に示すようなテフロン製のセルに詰め、銅製のホルダーにセットした。試料の厚さは吸収端でのとび($\Delta\mu$)が1程度になるように調整した。セレンを吸蔵したモデルナイト試料の厚さは0.8 mmである。銅製のホルダーを備え付けのクライオスタットのクールドヘッドに取り着けて80 Kで測定した。結晶およびアモルファス試料は粉末にしてテープにはさみ適当な厚さにしたものをホルダーに取り付け

た。

2 - 3 . 光音響分光測定

光音響分光法 (Photo Acoustic Spectroscopy ; 略称 P A S) は試料に断続光を照射するとき音が発生することを利用して光吸収係数を求めようとするものである。光を吸収して励起した電子が非輻射過程を経て基底状態に戻るとき試料内部で発生する熱は拡散により伝導し、試料表面の温度を上昇させる。今試料に照射する光をある周波数で断続するとき、試料表面の温度は同じ周波数で上下する。このとき試料表面の気体層が膨張、収縮を繰り返しての振動は音波として気体を伝播する。吸収された光子の数は発生する音の大きさに反映するので、音波の強度から逆に試料による光の吸収係数を見積ることができる。透過法に対する光音響分光法の特徴は、まず試料の形状に依らない、特に散乱の効果が大きい不透明な粉体試料について光吸収の測定が可能なこ

とである。また照射光の強度を増したり音波測定の高感度を高めることにより低吸収領域の吸収の高感度測定が可能なることもあげることができると。

図11に我々が用いたPAS測定装置の概略を示す。1kWのキセノンランプから放射された光はチョッパーにより断続光となり、その後、モノクロメーターにより単色化される。モノクロメーターを出た光は高調波カフィルターにより除かれた後トローダルミラーにより試料部分に集光される。照射される光の一部は試料の前に置かれたビームスプリッターにより分離されパイロエレクトリック・デテクター（光吸収により発生する熱を熱膨張として検出する素子）により光量をモニターされる。室温でのPAS測定にはPAR社製のPASセルを用いた。ヘリウムガス雰囲気中に置かれた試料が断続光を吸収することにより発生する音波をマイクロフォンにより検出する。マイクロフォンの出力はプリアンプにより増

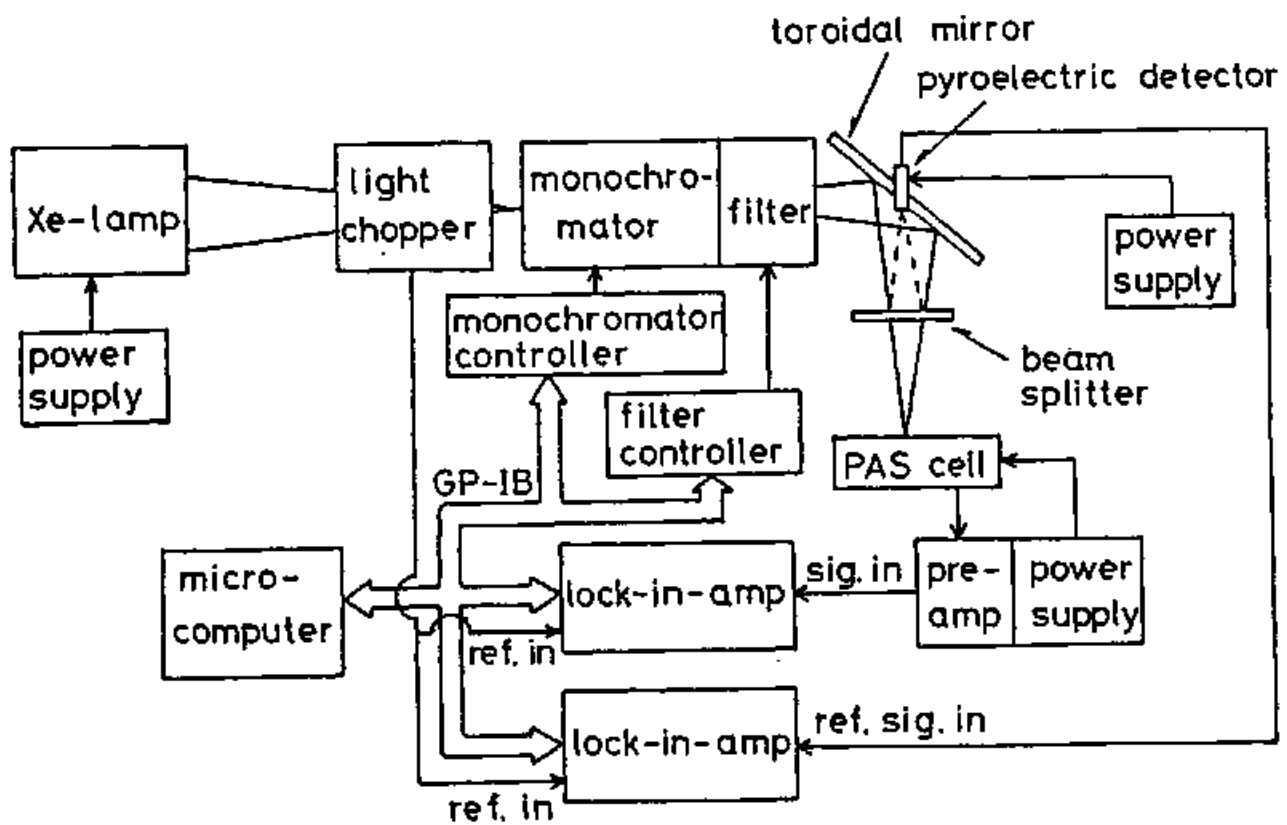


図 1 1. 光音響分光測定装置の概略図

幅された後、フロッパーに同期させたロックインアンプにより測定される。ロックインアンプの時定数の5倍の時間待たせ、その後の値をマイクログコンピュータに読み込んだ。250 nm から 1600 nm までの波長領域を 10 nm おきに測定したとき1回の測定に要する時間は約10分である。

吸湿性で変色し易いモルテナイト試料は、ヘリウムガスで置換した無菌パック中でパイレックス封入管からPASセルにす早く移し換え密封した。結晶およびアモルファス試料はPASセルに入れた後ヘリウムガス置換を行った。

光音響信号の大きさは試料により吸収された光子数と試料表面に熱を伝える熱拡散長の大きさに依存する。¹⁷⁾ 低吸収領域では試料の熱拡散長よりも光の侵入長（吸収係数の逆数として定義される）のほうが大きいので、光音響信号に寄与するものは試料表面から熱拡散長の深さまでで吸収された光子数である。す

なわち試料の光吸収係数に依存する光音響信号を得る。一方高吸収領域で照射光の侵入長が熱拡散長よりも短くなるときは吸収された光全部が音波の発生に寄与する。この状態を飽和と呼び、光音響信号は試料に依らず照射光強度だけを反映する。光吸収係数を求めるためにまず、バンドギャップで光音響信号が全波長領域で飽和する炭素粉末のスペクトル（図12参照）を用いて規格化し、照射光強度の補正を行なう。規格化したスペクトルの高エネルギー側の高吸収領域は飽和のためほぼ一定値を示す。この飽和値でもう一度規格化したスペクトルを用いて吸収係数の試料による違いを検討した。

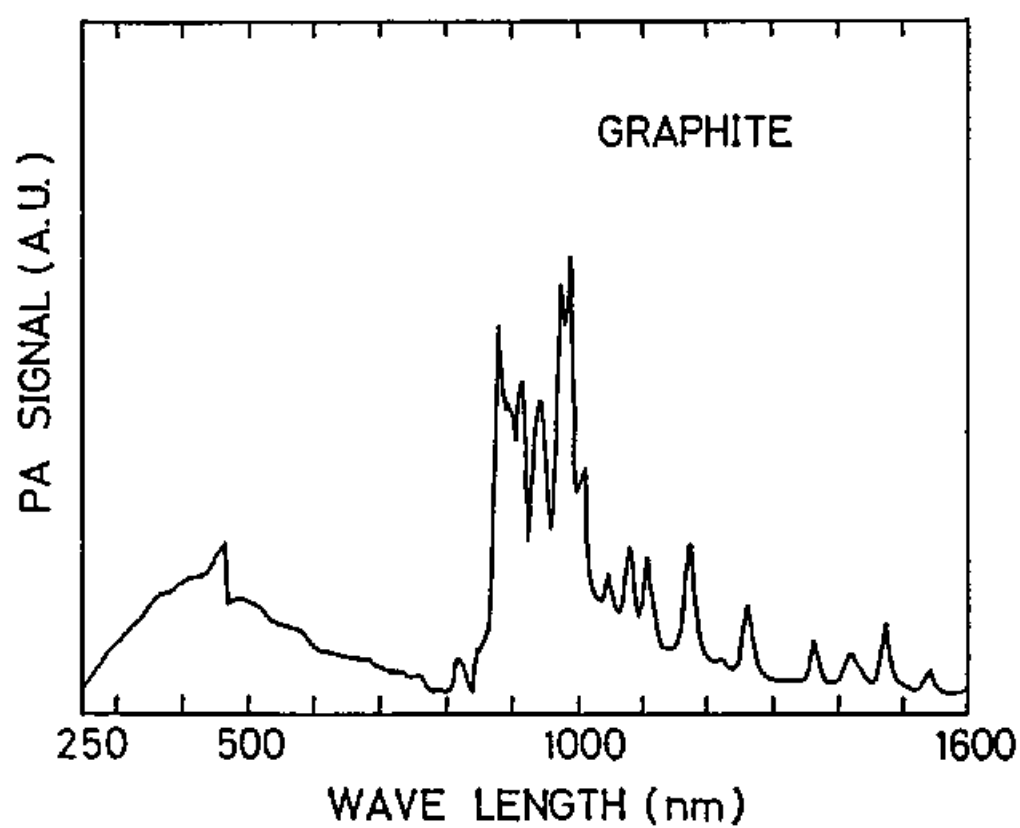


図 1 2. 炭素粉末の光音響スペクトル

§ 3. EXAFSデータの解析

固体試料にその吸収端近傍のエネルギーをもつX線を照射しK殻、L殻等の内殻電子を真空準位に励起するとき図13に示すようにX線吸収曲線の高エネルギー側には微細構造が現れる。これをXAFS (X-ray Absorption Fine Structure) と呼ぶ。XAFSのうち吸収端から約50 eVまでの領域をXANES (X-ray Absorption Near Edge Structure), XANESより高エネルギー側の領域をEXAFS (Extended X-ray Absorption Fine Structure) と呼んで区別することがある。以下何故微細構造が現れるか定性的に説明する。

Dipole 近似のもとでX線の吸収係数 μ は $\mu \propto |\langle f | \hat{e} \vec{r} | i \rangle|^2 P(E)$ で与えられる。 $|\langle f | \hat{e} \vec{r} | i \rangle|^2$ は電子の遷移確率, $P(E)$ は終状態の状態密度である。また \hat{e} は電場方向の単位ベクトルである。 $|i\rangle$ は内殻電子の初期状態でここではS状態だけを考える。 $|f\rangle$ は電子の終状態である。孤立した原子がX線を吸収するときは、励起された

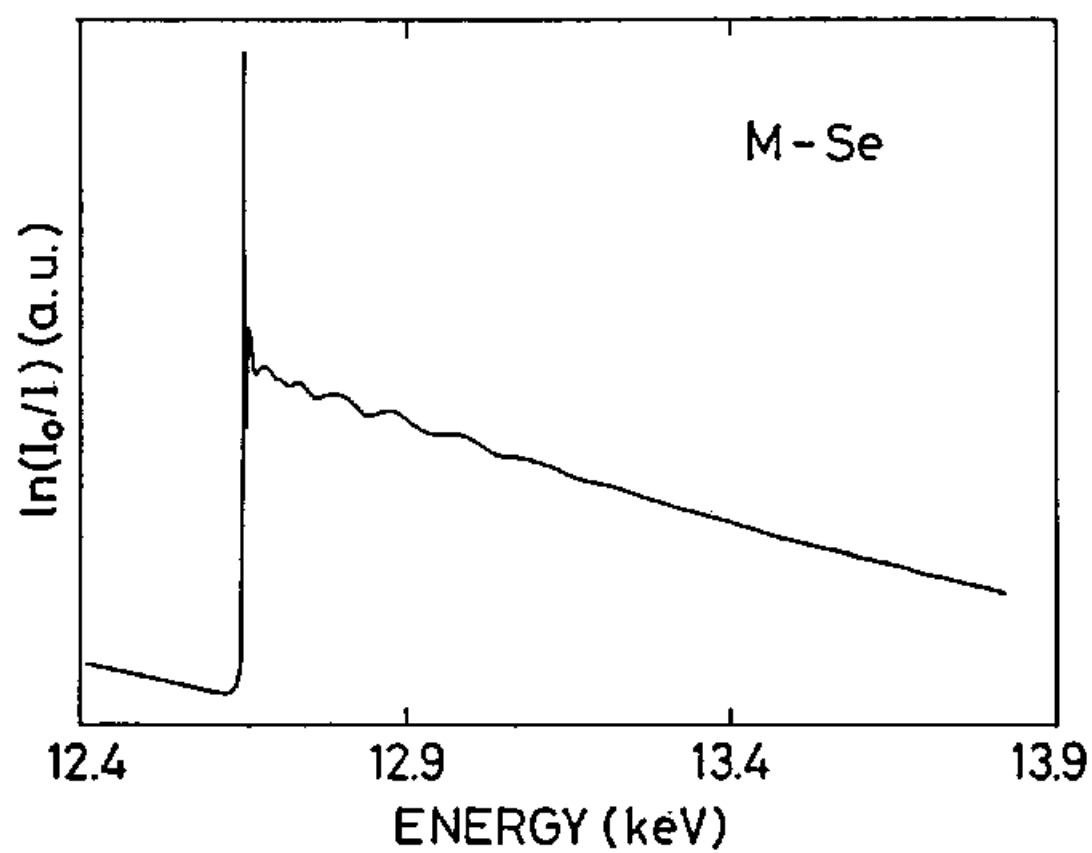


図 1 3. モルデナイト細孔中のセレンのセレンK吸収端近傍のX線吸収曲線

光電子の波は外向きに広がるだけである。その状態を $|\phi_{out}\rangle$ とする。固体では X 線を吸収した中心原子周辺に他の原子が分布するため、外向きに放出された光電子はそれらにより散乱を受ける。散乱を受けた状態を $|\phi_{scatt}\rangle$ とするとこの場合の終状態は $|f\rangle = |\phi_{out}\rangle + |\phi_{scatt}\rangle$ となる。この2つの状態の干渉効果が電子の遷移確率に反映するため X 線吸収曲線に微細構造が現れる。

さて吸収端の極く近傍では励起された光電子の運動エネルギーは比較的小さい。このため吸収曲線には光電子が周辺原子から次々と散乱を受ける多重散乱の効果が加わる。また伝導帯の状態密度も吸収曲線に反映される。従ってこの領域の微細構造を XANES と呼んで EXAFS と区別している。

これに対して高エネルギー側の EXAFS 領域では励起された光電子の運動エネルギーが十分大きいため光電子は主として周辺原子の内殻電子による深いポテンシャルから散乱

を受け、光電子の進行方向に対して後方への散乱確率が大きくなる。従って $|\phi_{\text{satt}}\rangle$ としては周辺原子により一回散乱を受け中心原子にもどって来るものだけを考慮すれば十分である。つまり中心原子と周辺原子の対だけの干渉を考えればよいので、EXAFS領域の表式は著しく簡単になる。まずEXAFSの振動周期には中心原子と周辺原子の間の距離 r が関係している。中心原子から距離 r の球面に存在する原子の数はEXAFS振動の振幅に反映する。また散乱の大きさはポテンシャルの深さにも依存するのでもどって来る波の大きさから周辺原子の種類を推定することができる。

このようにある原子の吸収端のEXAFSはその原子周辺の原子配置を反映するので構造解析の手段として利用できる。注目する原子を選択してその原子周辺の局所構造を知ることができるので、例えば合金系における構成原子それぞれの部分構造についての情報を

直接得ること出来る利点がある。

E X A F S の構造解析への利用は 1971 年 Sayers, Stern & Lytle¹⁸⁾ が規格化された E X A F S 振動をフーリエ変換することにより注目する原子周辺の動径分布を導いたことにはじまる。次いでシンクロトロン放射を利用した連続波長の強力 X 線が得られるようになり、測定時間の大幅な短縮、S/N の向上、測定可能な元素の増加等測定条件が改善され実験的研究が飛躍的に進歩した。それに伴い E X A F S を記述する理論式にも改良が加えられた。E X A F S の理論式は 1971 年の Sayers et al.¹⁸⁾ の論文の後、Stern¹⁹⁾, Ashley & Doniach²⁰⁾, Lee & Pendry²¹⁾, Schaich²²⁾ がそれぞれ導出を行なっている。その後 Boland et al.²³⁾ や Ishii²⁴⁾ は多重散乱の効果を見通し良く取り入れた式の導出を行なっている。ここでは E X A F S の基本式を導く過程を Boland et al に従って見てみよう。X 線の持つエネルギー E が内殻電子の束縛エネルギー E_0 より大きいとき $(\hbar^2/2m) k^2 = E - E_0$ (m は電子質量)

の關係式で与えられる波数 k をもつ光電子が放出される。いま内殻電子が励起される中心原子を C 、 j 番目の隣接原子を S_j としその間を結ぶベクトルを \vec{r}_j とする。図 14 に示す [I] は C から放出された波数 k をもつ光電子が球面波として \vec{k} 方向に広がる状態 $|\vec{k}\rangle$ を表す。(前の $|\phi_{out}\rangle$ に対応する。) 光電子が j 番目の隣接原子 S_j により散乱を受ける過程として、[II] C から放出された光電子が S_j で散乱を受け \vec{k} 方向に広がるもの、[III] C から放出された光電子が S_j で後方散乱を受けもどって来た光電子が C で再び散乱され \vec{k} 方向に広がるもの等がある。これらの過程を考慮して電子の遷移確率を計算し \vec{k} 方向について平均をとることにより、X 線吸収係数 μ は次のように与えられる。

$$\mu \propto \int \frac{d\Omega_k}{4\pi} \left| M(k)(\vec{k} \cdot \hat{e}) + M(k) \frac{1}{r_j} (\hat{e} \cdot \hat{r}_j) f_j(\theta_j) \exp[ik r_j (1 - \cos \theta_j)] \right. \\ \left. + M(k) \frac{1}{r_j^2} (\hat{e} \cdot \hat{r}_j) f_j(\pi) f_c(\pi - \theta_j) \exp[2ik r_j] \right|^2 \quad (1)$$

$\int d\Omega_k$ は立体角の積分を表す。ここで $M(k)$ は内殻電子から外向きに広がる光電子の波 $|\vec{k}\rangle$ への遷移を表し、孤立した原子の X 線吸収係数

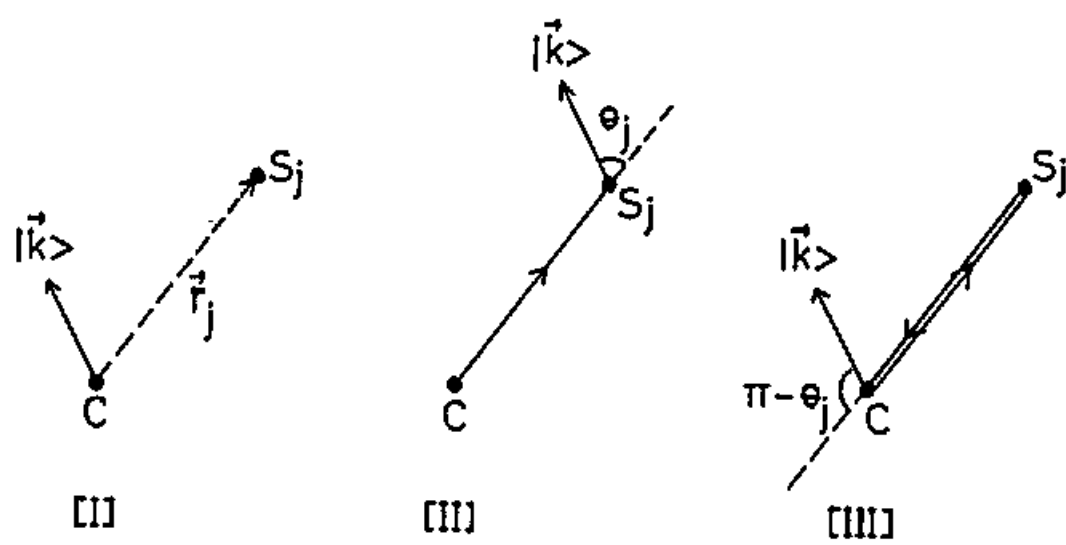


図 1 4. 光電子の散乱過程

μ_0 は $\mu_0 \propto \int \frac{d\Omega_k}{4\pi} |M(k) (\hat{k} \cdot \hat{e})|^2 = \frac{1}{3} |M(k)|^2$ である。 \hat{k} は \vec{k} 方向の単位ベクトル, \hat{r}_j は \vec{r}_j 方向の単位ベクトル, θ_j は \hat{k} と \hat{r}_j のなす角である。オ2項は散乱過程[II]に対応する。 $f_j(\theta_j)$ は原子Cから $\frac{1}{r_j}$ に比例して広がる球面波の原子 S_j における θ_j 方向への散乱振幅を表す。 $r_j(1-\cos\theta_j)$ は干渉を起こす光電子の行路差である。オ3項は過程[III]を表したもので、光電子は原子 S_j で後方散乱を受けるから散乱振幅は $f_j(\pi)$ となる。

オ4 $f_c(\pi-\theta_j)$ はもとより来た光電子の中心C原子における $\pi-\theta_j$ 方向への散乱を表す散乱振幅である。 $f_j(\pi)$ および $f_c(\pi-\theta_j)$ は散乱による位相変化の項を含む。過程[III]では光電子はC原子と S_j 原子の間を往復するので行路差は $2r_j$ である。

15 光電子の運動エネルギーが大きい場合 $kr_j \gg 1$ が成立するから $\frac{1}{kr_j}$ で(1)式を展開して最低次の項を残すと、結局 μ_0 で規格化した $E \times A F$ S 振動 $\chi(k)$ は次のように表すことができる。

$$\chi(k) = \frac{\mu - \mu_0}{\mu_0} = \frac{3}{kr_j^2} (\hat{e} \cdot \hat{r}_j)^2 |f_j(\pi, k)| \sin(2kr_j + \phi_j(k)) e^{-2r_j/\lambda} \quad (2)$$

$f_j(\pi, k)$ は $f_j(\pi)$ が k 依存性をもつことを示すために書き直した。 $\phi_j(k)$ は光電子の散乱に伴う位相のずれを表す。これから $|f_j(\pi, k)|$ を後方散乱振幅, $\phi_j(k)$ を位相シフトと呼ぶ。 $e^{-2r_j/\lambda}$ は散乱過程とは独立に導入された光電子の非弾性損失を現象論的に表した項で λ は電子の平均自由行程である。

さて、系が等方的な場合または X 線が偏光していない場合には $(\hat{e} \cdot \hat{r}_j)^2$ は平均値 $\frac{1}{3}$ になる。このとき C 原子を中心とする動径分布関数を $P(r_j)$ とすると E X A F S 振動 $\chi(k)$ は

$$\chi(k) = \int_0^\infty dr_j P(r_j) \frac{1}{kr_j^2} |f_j(\pi, k)| \sin(2kr_j + \phi_j(k)) e^{-2r_j/\lambda} \quad (3)$$

となる。さらに格子振動が調和振動で近似できるとき平均距離 r_j を中心とする原子の分布はガウシアンになる。 j 番目の近接原子が中心原子から距離 r_j に平均自乗変位 σ_j^2 で N_j 個分布するとき $\chi(k)$ は以下のように表わされる。

$$\chi(k) = \sum_j \frac{N_j |f_j(\pi, k)|}{kr_j^2} e^{-2\sigma_j^2 k^2} e^{-2r_j/\lambda} \sin(2kr_j + \phi_j(k)) \quad (4)$$

測定から得られた $\chi(k)$ を (4) 式を用いてカーブフィットすることにより構造パラメータを求める。 $\chi(k)$ の導出に必要な $|f_j(\pi, k)|$ および $\phi_j(k)$ には理論計算値や構造のわかっている化合物からパラメータフィットにより求められた値が用いられる。そのとき大きな j を考慮するとパラメータの数が増え解析は困難である。従ってカーブフィットによる最近接原子間距離の決定には次のような手続きがとられる。まず測定された $\chi(k)$ をフーリエ変換して求めたスペクトルのオシロークは最近接原子間のみの相関を反映すると考え、これを再度 k 空間にフーリエ変換する(フーリエフィルター)。得られた曲線を (4) 式で $j=1$ だけを考慮した $\chi_1(k)$ とフィットするようにパラメータを調整して r_1 , N_1 , σ_1^2 を決定する。

以下 EXAFS 測定から $\chi(k)$ を導く具体的な方法について述べる。

透過法による EXAFS の測定では試料前後に置かれたイオンチェンバーの出力を I_0

れぞれ I_0 , I とすると次式により試料の X 線吸収が与えられる。

$$\mu_{st} = \ln(I_0/I) \quad (5)$$

ここで μ_s は試料による X 線吸収係数、 t は試料の厚さである。

注目する原子の K 吸収端よりも低エネルギー側の吸収は L 殻, M 殻……と続く低エネルギー側の吸収端のすそ, 試料に含まれる他の元素による吸収等からなる。いわゆる Victoreen の式 $\mu_t = \alpha E^{-3.5} + \gamma$ を用いて吸収端よりも低エネルギー側の吸収曲線を最小自乗フィットして係数 α , γ を求め、試料による全吸収 μ_{st} からさし引くことにより注目する原子の K 吸収端による吸収 μ_t を得る(図 15 参照)。規格化した EXAFS 振動 $\chi(k)$ は次のように与えられる(図 16 参照)。

$$\chi(k) = (\mu_t - \mu_{ot}) / \mu_{ot} \quad (6)$$

ここで μ_{ot} は孤立した原子による吸収である。この孤立原子によるバックグラウンドを引き去るために我々は EXAFS 領域を 4 つの区

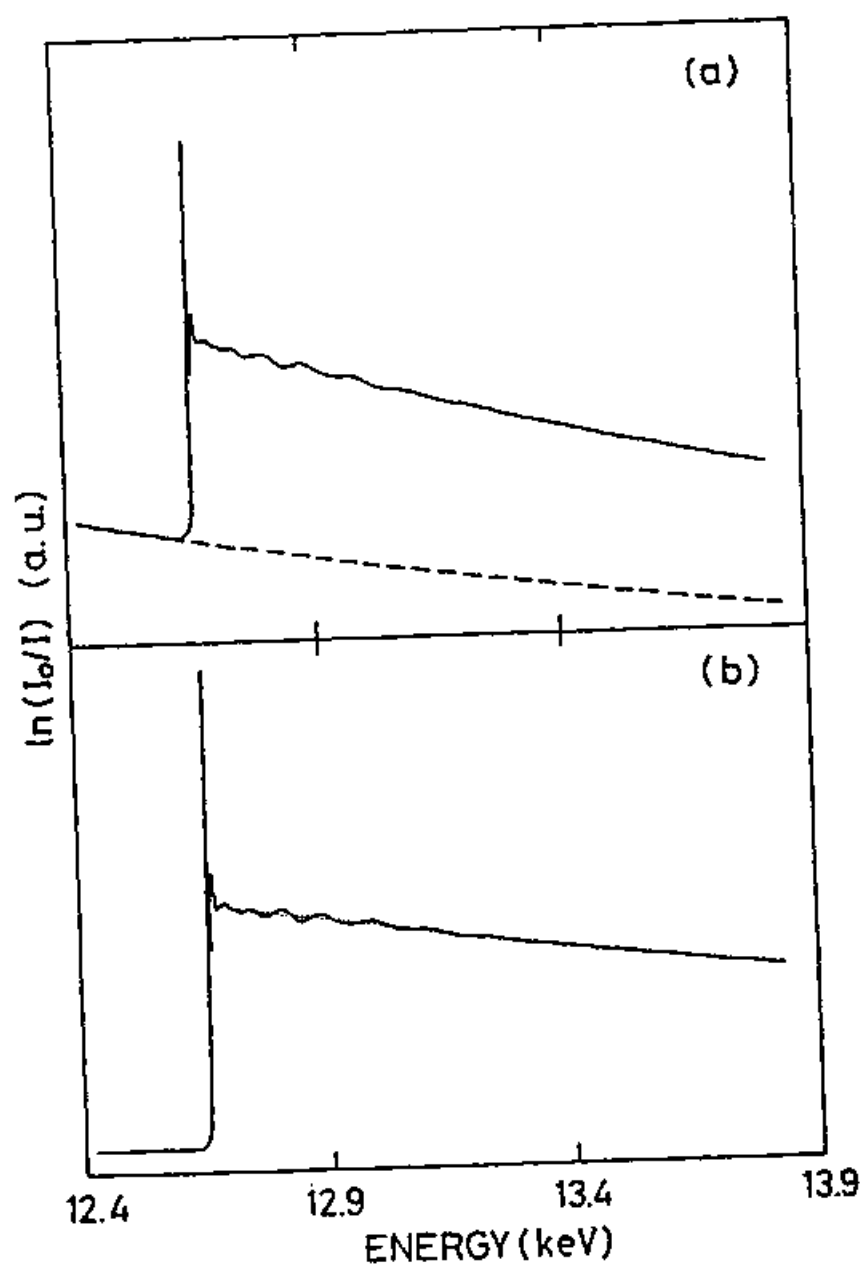


図15. (a) モルデナイト細孔中のセレンのセレンK吸収端近傍のX線吸収曲線 μ_{st} (実線)とVictoreenの式を用いて低エネルギー側の吸収曲線をフィットして見積った曲線 (破線)
 (b) セレンK吸収端のみによる吸収曲線 μ_t (実線)とスプライン関数を用いて μ_t を最適化して求めた孤立したセレン原子による吸収曲線 μ_{0t} (点線)

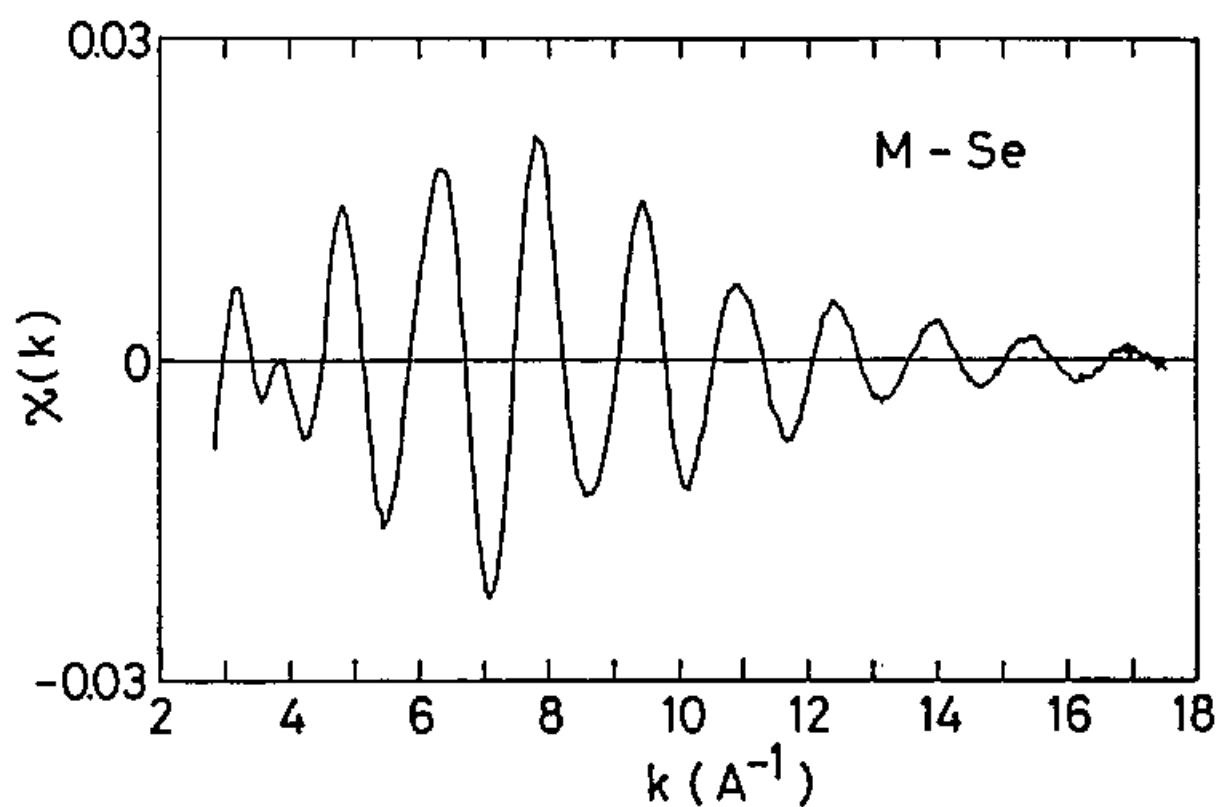


図 1 6. モルデナイト細孔中のセレンの EXAFS 振動 $\chi(k)$

向に分け、区間内のバックグラウンドを3次の多項式を用いて近似し最小自乗フィットを行なった。そのとき区間のつなぎ目で2階微分係数までが等しくなるようにそれぞれの区間を滑らかにつなぎ $\mu_0 t$ を見積った。図15(b)に $\mu_0 t$ の例を示す。区間のくぎり点として $E \times A F S$ 振動の節をとる。これらの $E \times A F S$ 振動は比較的単純な振動パターンを示すため $\mu_0 t$ は区間の選び方にほとんど依存しなかった。いくつかの周期の振動が重なった複雑な $E \times A F S$ 振動の場合には区間のとり方を誤ると $\mu_0 t$ に振動が現れる。適当な $\mu_0 t$ を得ることが出来るまで区間を選び直さなければならぬ。

光電子の波数 k は X 線のエネルギー E と次式で関係づけられる。

$$k = 0.51232 (E - E_0)^{\frac{1}{2}} \quad (7)$$

ここで E_0 は注目する原子の吸収端のエネルギーである。我々は図17に示すように吸収のピークの約 $\frac{1}{3}$ の点を吸収端と定め E_0 として文献値²⁵⁾

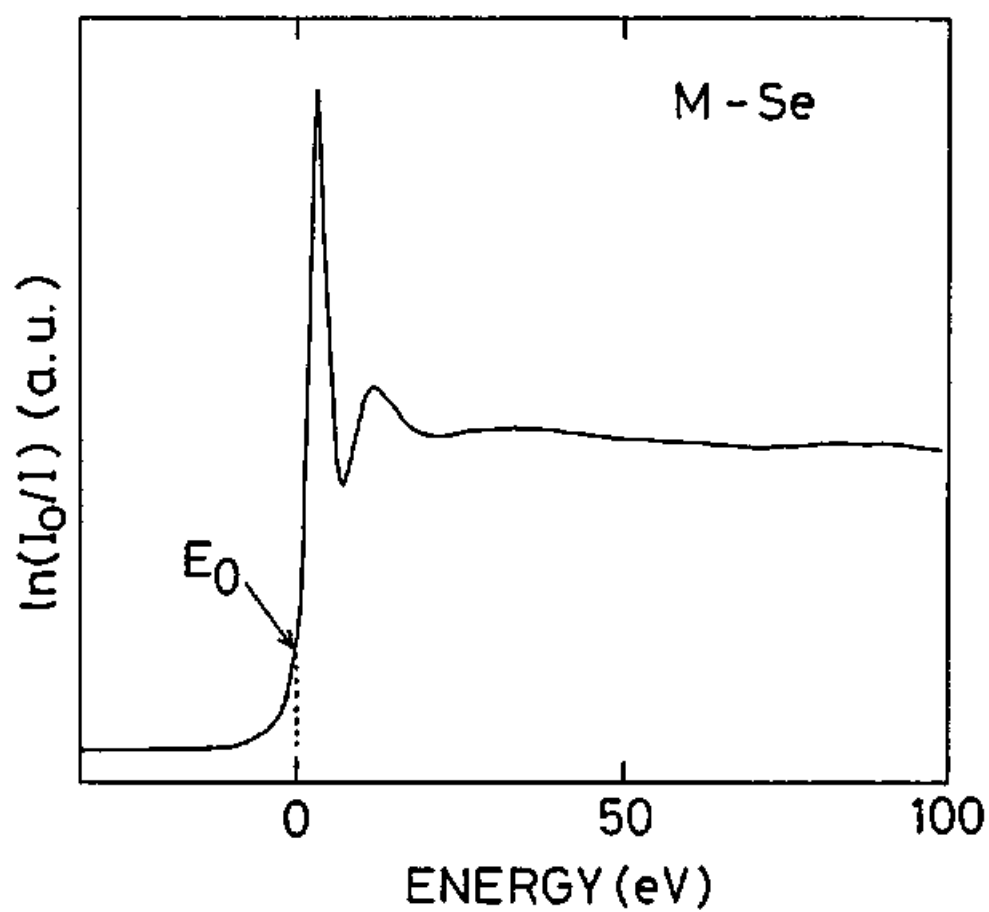


図 17. モルデナイト細孔中のセレンのセレン K 吸収端の極近傍の X 線吸収曲線

を与えた。セレンのK吸収端の場合文献値は12.658 keVである。(7)式の係数はeV単位で与えられたエネルギーの値を \AA^{-1} 単位の波数に変換するものである。

$X(k)$ の複素フーリエ変換 $F(r)$ を次式で定義する。

$$F(r) = (2\pi)^{-\frac{1}{2}} \int_{k_{\min}}^{k_{\max}} d(2k) e^{-2ikr} k X(k) W(k) \quad (8)$$

$W(k)$ は $X(k)$ の打ち切り誤差を抑えるための窓関数で我々は次式に示すHanning窓関数を用いた(図18参照)。

$$W(k) = \begin{cases} \frac{1}{2} \left\{ \cos \left(\frac{k-k_1}{k_{\min}-k_1} \pi \right) + 1 \right\} & (k_{\min} \leq k \leq k_1) \\ 1 & (k_1 \leq k \leq k_2) \\ \frac{1}{2} \left\{ 1 - \cos \left(\frac{k-k_{\max}}{k_2-k_{\max}} \pi \right) \right\} & (k_2 \leq k \leq k_{\max}) \end{cases} \quad (9)$$

k_{\min} は k の小さい領域の $X(k)$ の打ち切り端, k_{\max} は k の大きい領域の打ち切り端のそれぞれの k の値を示す。 k_1 , k_2 は正弦関数で表わされた窓関数が減衰する k の値を示す。例えば80Kにおけるセレンでは $k_{\min} = 3 \text{\AA}^{-1}$, $k_1 = 4 \text{\AA}^{-1}$, $k_2 =$

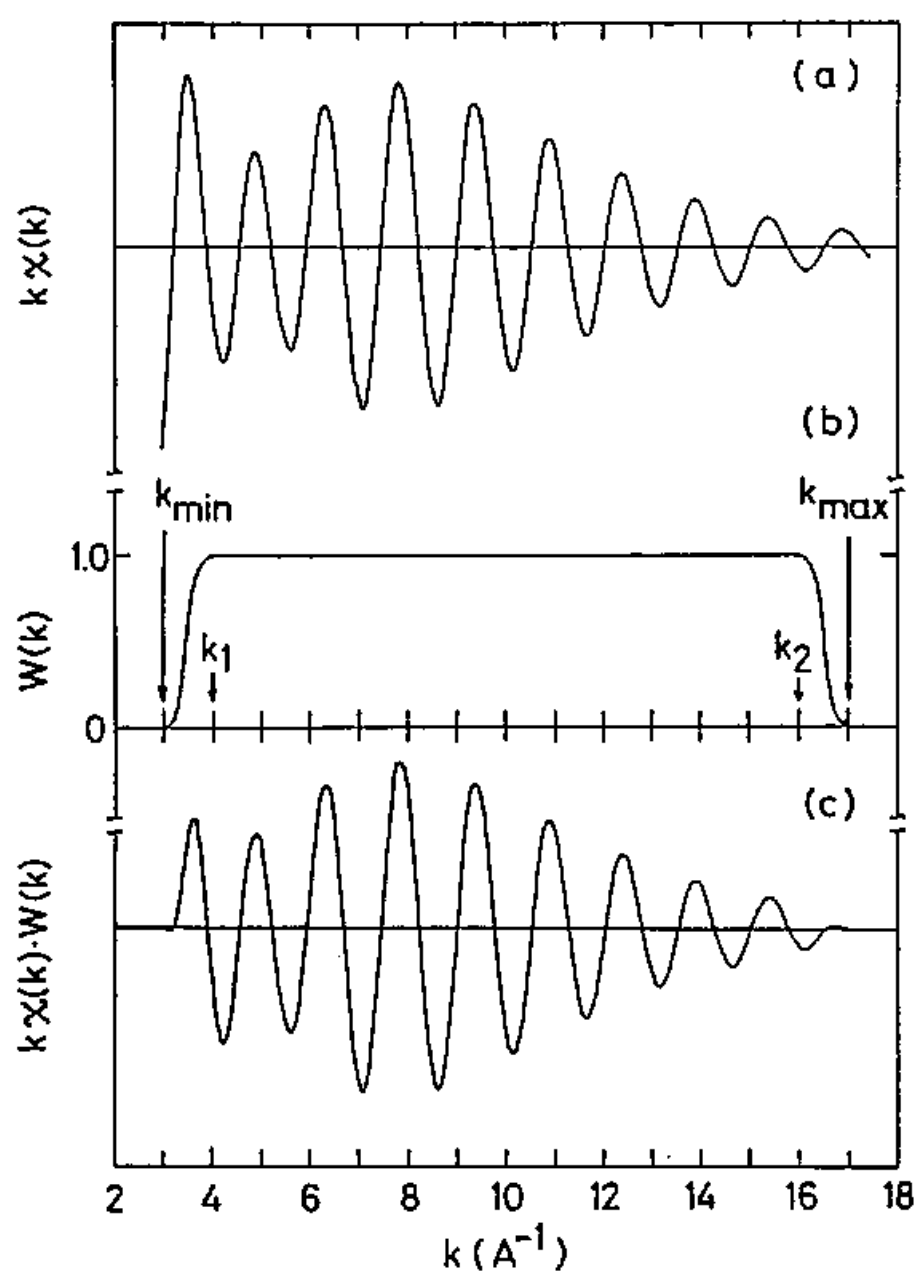


図18. (a) $k\chi(k)$
 (b) Hanning窓関数 $W(k)$
 (c) $W(k)$ により $k\chi(k)$ の打ち切り端が滑らかに減衰する様子

16 \AA^{-1} , $k_{\max} = 17 \text{ \AA}^{-1}$ の値を用いた。

$\chi(k)$ の複素フーリエ変換の絶対値 $|F(r)|$ は注目する原子周辺の動径分布を反映したものである (図19参照)。(8)式に従ってフーリエ変換を行なうとき実空間での分解能は $\Delta r \approx \pi / (k_{\max} - k_{\min}) \approx 0.2 \text{ \AA}$ 程度となる。ここで注意すべきことは吸収端の極く近傍では多重散乱の効果加わるため、フーリエ変換の際に $\chi(k)$ の k の小さい領域 ($0 \leq k \leq 3 \text{ \AA}^{-1}$) について正確な情報が得られないということである。このことは k の小さい領域にわたるデータを得ることのできる中性子回折実験と対比される。

データ解析の次の段階は前述のように位相シフトや後方散乱振幅を考慮することである。

²⁶⁾ Teo & Lee は周期律表の29の元素について後方散乱振幅と位相シフトの値を一覧表にしている。その値は原子番号の順に滑らかに変化しているので、必要な元素の値をその前後の元素の値から内挿して求めることができる。1個の原子と電子の散乱についての計算値を用

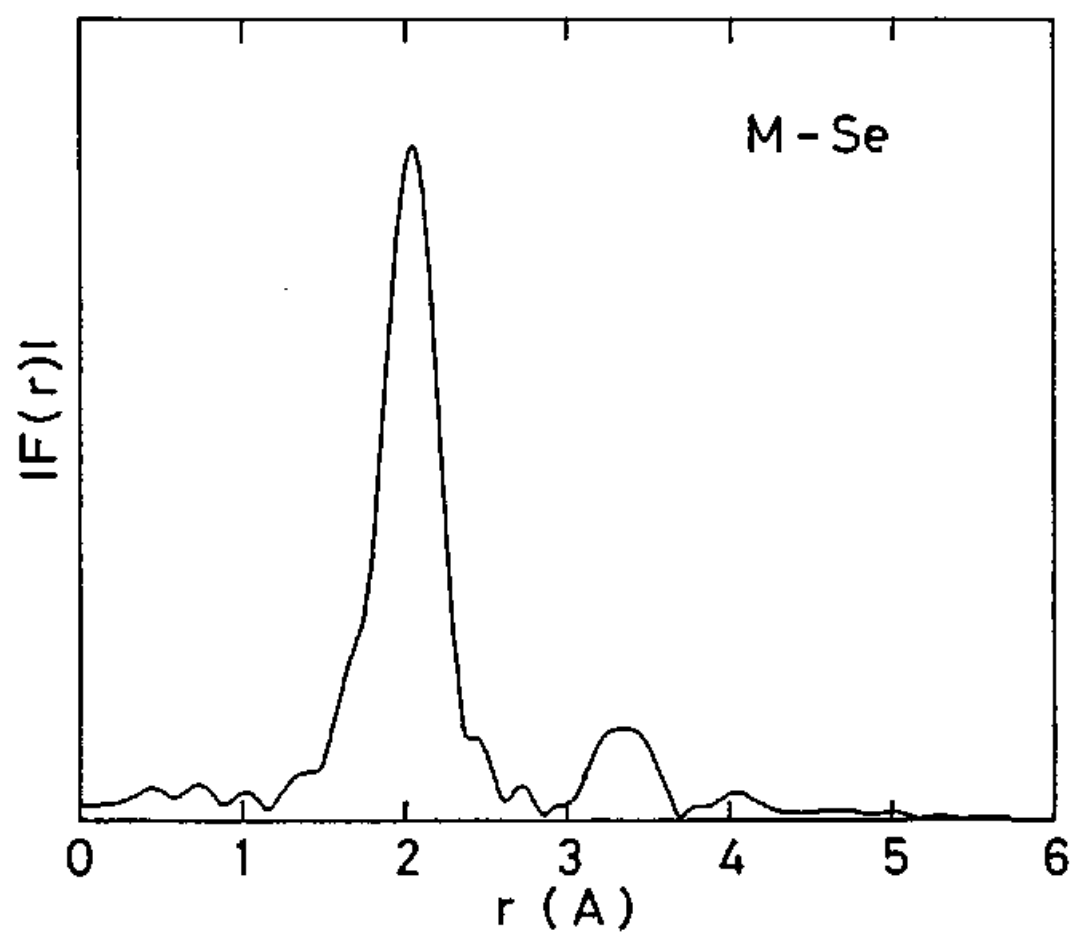


図 19. モルデナイト細孔中のセレンの $x(k)$ のフーリエ変換の絶対値 $|F(r)|$

いることができるのは、光電子の後方散乱は主として内殻電子との散乱によ、っており原子間の結合状態の影響は小さいためと考えられている。

図 20 はセシニ-テルル混合系の実験結果の解析に用いたセシニ、テルルの後方散乱振幅を波数 k の関数としてプロットしたものである。軽い元素の例として同族の酸素の後方散乱振幅も示す。セシニでは共鳴散乱による山が 8 \AA^{-1} のところにある、テルルではこの山がセシニより高波数側に移動している。

Teo & Lee の理論計算は現在最も系統的になされているもので後方散乱振幅の振舞いを定性的に説明している。しかし彼らは多電子相関の効果を取り入れなか、たため、後方散乱振幅の理論計算値は実際よりも大きな値になっている。理論計算で考慮されなか、た効果の 1 つは光電子を放出した中心原子の電子再配置に関するものである。光電子を放出した後の core hole を遮蔽するため、残りの $N-1$ 個の

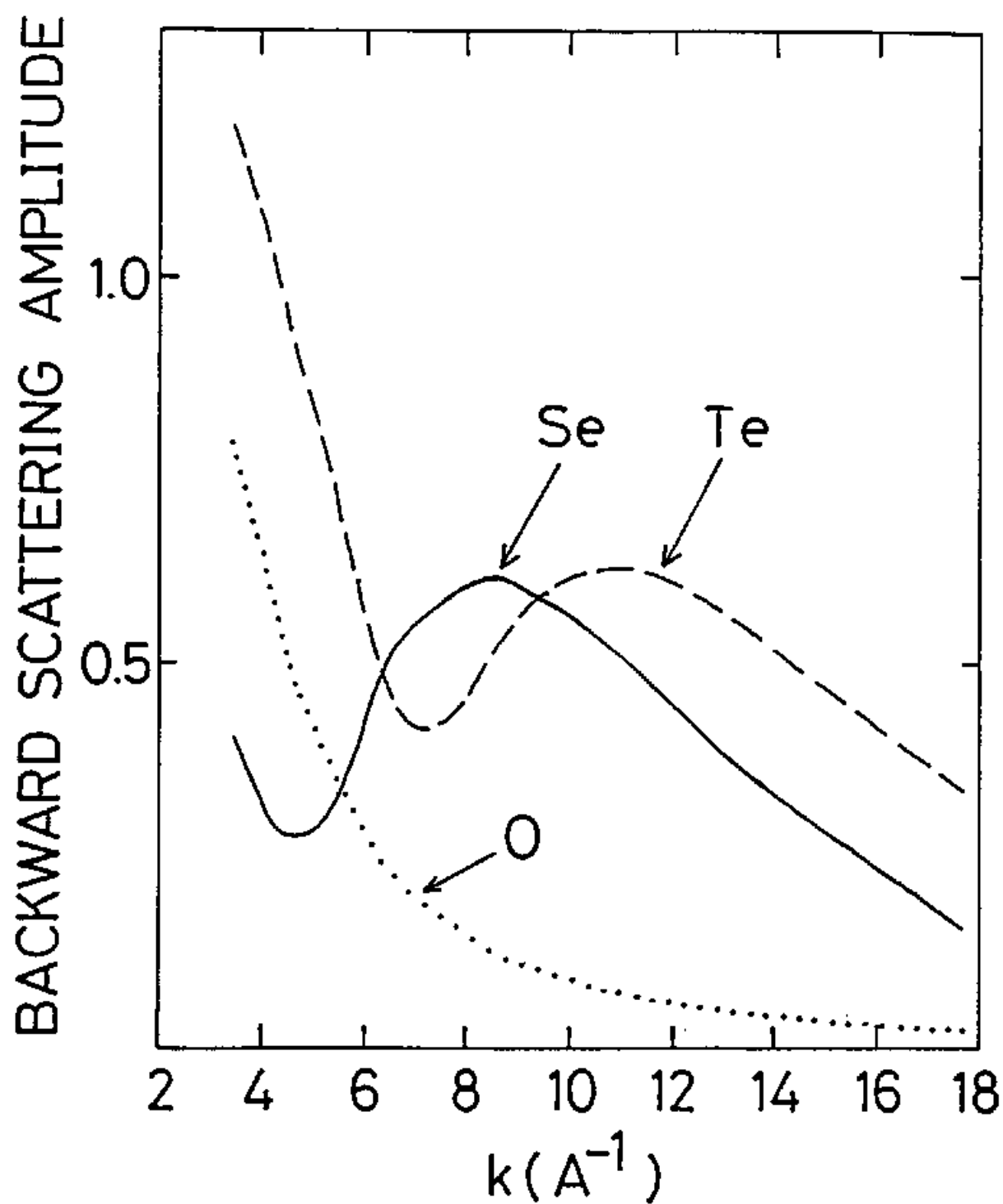


図 20. Teo と lee により計算された酸素、セレン、テルルの後方散乱振幅 $|f(\pi, k)|$

電子の規格化された波動関数が $|\phi_{n-1}\rangle$ から $|\phi'_{n-1}\rangle$ に変形され実際の振幅は小さくなる。もう一つは光電子が媒質中で受ける非弾性損失の効果で、光電子の平均自由行程を λ とすると $e^{-2r/\lambda}$ 倍だけ振幅が減少する。これらの効果は実験値と計算値の比較から結晶セシンで 20% にもなることが明らかになった。

図 20 に示すように後方散乱振幅は波数が大きくなるに従い減少するのでそれを補償するために $\chi(k)$ に k^n ($n=1, 2, 3$) を乗ずることがある。高波数側の振動を拡大した曲線をカーブフィットすることになるため振動数すなわち結合距離の精度を高めることができる。Teo²⁶⁾ & Lee は後方散乱振幅の振舞いから後方散乱原子の原子番号を Z とすると、 $Z \leq 36$ のとき k^3 、 $36 \leq Z \leq 57$ のとき k^2 、そして $Z \geq 57$ のとき k の重みを用いてカーブフィットすることを推薦している。我々はセシンに対しては k^3 、セシニール混合系に対しては k^2 の重みを採用した。

Teo & Lee の理論計算値は波数 k の小さい領域で正確でないこと、また我々が測定データから決定する波数 k の原点にも任意性があること等のため吸収端のエネルギー E_0 もパラメーターに加えてカーブフィットした。²⁶⁾

モルテナイト細孔中のセシンの最近接原子の相関関数 $\tilde{\chi}_1(k)$ は次式を用いてカーブフィットを行なった。

$$k^3 \tilde{\chi}_1(k) = (N/r^2) S |f_{se}(\pi, k')| k'^2 e^{-2\sigma^2 k'^2} \sin(2k'r + \phi_{se}(k'))$$

$$k' = [k^2 - 0.26247 \Delta E_0]^{\frac{1}{2}} \quad (10)$$

ここでスケール因子 S は前述の多電子相関の効果を取り入れた定数である。 k' は波数を求める原点を ΔE_0 eV ずらしたときの波数を表す。

15 結晶セシンの配位数 N を 2 とし S , ΔE_0 , r , σ をパラメーターとしてカーブフィットすると S として 0.864 を得た。この S を用いて N , r , σ , ΔE_0 をパラメーターとしてカーブフィットを行なう。図 21 にモルテナイト細孔中のセシンの $k^3 \tilde{\chi}_1(k)$ (点線) とそれを (10) 式を用い

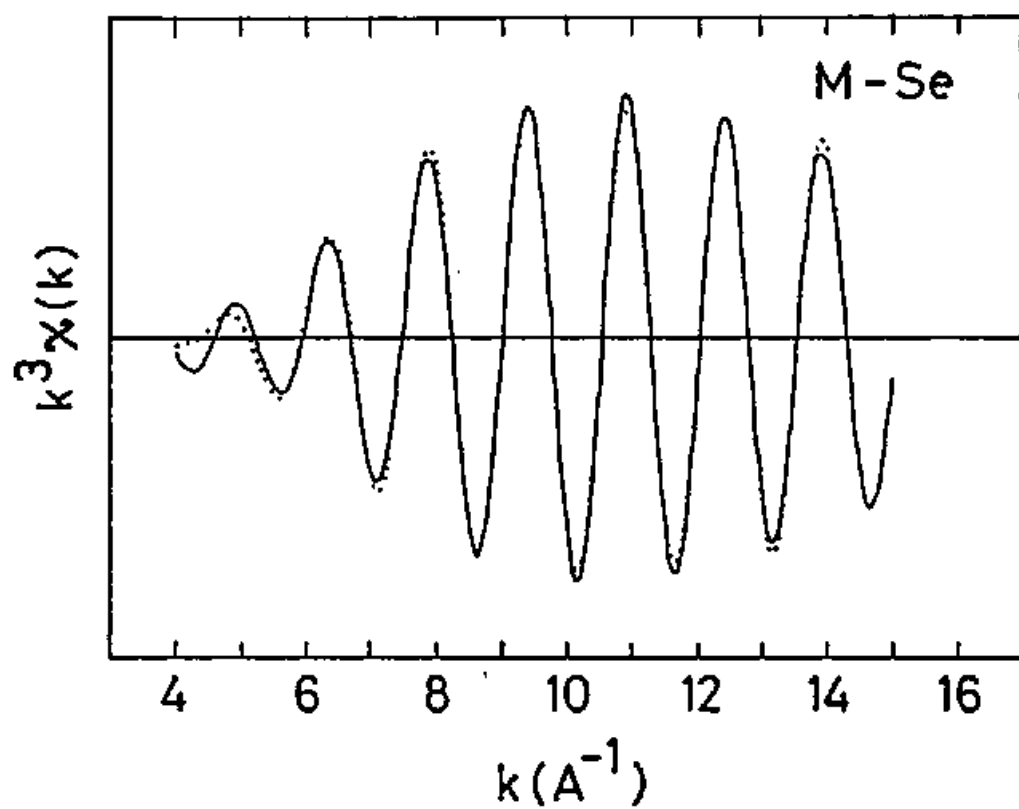


図 2 1. モルデナイト細孔中のセレンの $|F(r)|$ の第 1 ピークを逆フーリエ変換して求めた $k^3\bar{\chi}_1(k)$ (点線) と (10) 式を用いて最適化した曲線 (実線)

で最適化したカーブ(実線)を示す。

モルテナイト細孔中のセシンの $|F(r)|$ のオ 3
ピークまでのカーブフィットを行なうときには
中心原子から離れるほどピークが小さくな
るので、オ 1 からオ 3 ピークまでを含めた相
関関数 $\hat{\chi}_3(k)$ を次式を用いてカーブフィットし
た。

$$k^3 \hat{\chi}_3(k) = S |f_{Se}(\pi, k)| k'^2 \sum_{j=1}^3 (N_j / r_j^2) e^{-2\sigma_j^2 k'^2} e^{-2(r_j - r) / \lambda} \\ \times \sin(2k' r_j + \phi_{Se}(k'))$$

$$k' = [k^2 - 0.26247 \Delta E_0]^{1/2} \quad (11)$$

まず結晶セシンの最近接配位数 $N_1 = 2$, オ 2 近
接配位数 $N_2 = 4$, オ 3 近接配位数 $N_3 = 2$ とおき解
析する。このとき動かすパラメータは S ,

λ , ΔE_0 , r_j , σ_j ($j = 1, 2, 3$) の 9 個である。結晶

セシンから求めた S と λ を用いて構造パラメ
ータ N_j , r_j , σ_j ($j = 1, 2, 3$) を求める。図 22 に
モルテナイト細孔中のセシンをフィットした
例を示す。

セシン-テルル混合系の最近接原子の相関
を表す $\hat{\chi}_1(k)$ のカーブフィットは次式を用いて

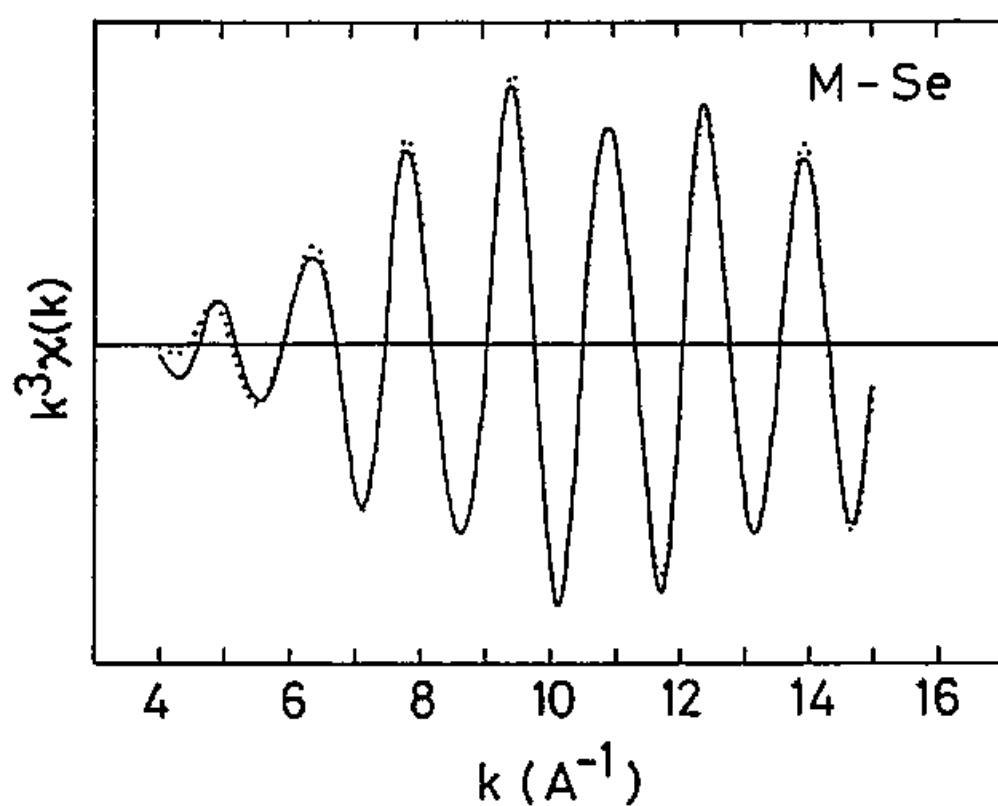


図 2 2. モルデナイト細孔中のセレンの $|F(r)|$ の第 1 ピークから第 3 ピークまでの領域を逆フーリエ変換して求めた $k^3 \cdot \tilde{\chi}_3(k)$ (点線) と (11) 式を用いて最適化した曲線 (実線)

行な、た。

$$\begin{aligned}
 k^2 \hat{\chi}_1(k) = N \cdot S & \left[(1-p) |f_{Se}(\pi, k_{Se})| (k_{Se}/r_{Se}^2) e^{-2\sigma_{Se}^2 k_{Se}^2} \sin(2k_{Se} r_{Se} + \phi_{Se}(k_{Se})) \right. \\
 & \left. + p |f_{Te}(\pi, k_{Te})| (k_{Te}/r_{Te}^2) e^{-2\sigma_{Te}^2 k_{Te}^2} \sin(2k_{Te} r_{Te} + \phi_{Te}(k_{Te})) \right] \\
 k_{Se} = [k^2 - 0.26247 \Delta E_{Se}]^{\frac{1}{2}} \\
 k_{Te} = [k^2 - 0.26247 \Delta E_{Te}]^{\frac{1}{2}} \quad (12)
 \end{aligned}$$

ここでオ 1 項はセシンの隣のセシンの相関、オ 2 項はセシンの隣のテルルの相関を表している。セシンの配位数 N を 2 とおきセシンの隣にテルルが配位する確率 p をパラメーターにした。スケール因子 S には結晶セシンの最近接原子の相関関数 $\hat{\chi}_1(k)$ を k^2 の重みでカーブフィットして求めた値、0.842 を用いた。動かしたパラメーターは r_{Se} , σ_{Se} , ΔE_{Se} , r_{Te} , σ_{Te} , ΔE_{Te} , p の 7 個である。図 23 にモルテンタイト細孔中の $Se_{0.48}Te_{0.52}$ 混合鎖のカーブフィットの例を示す。

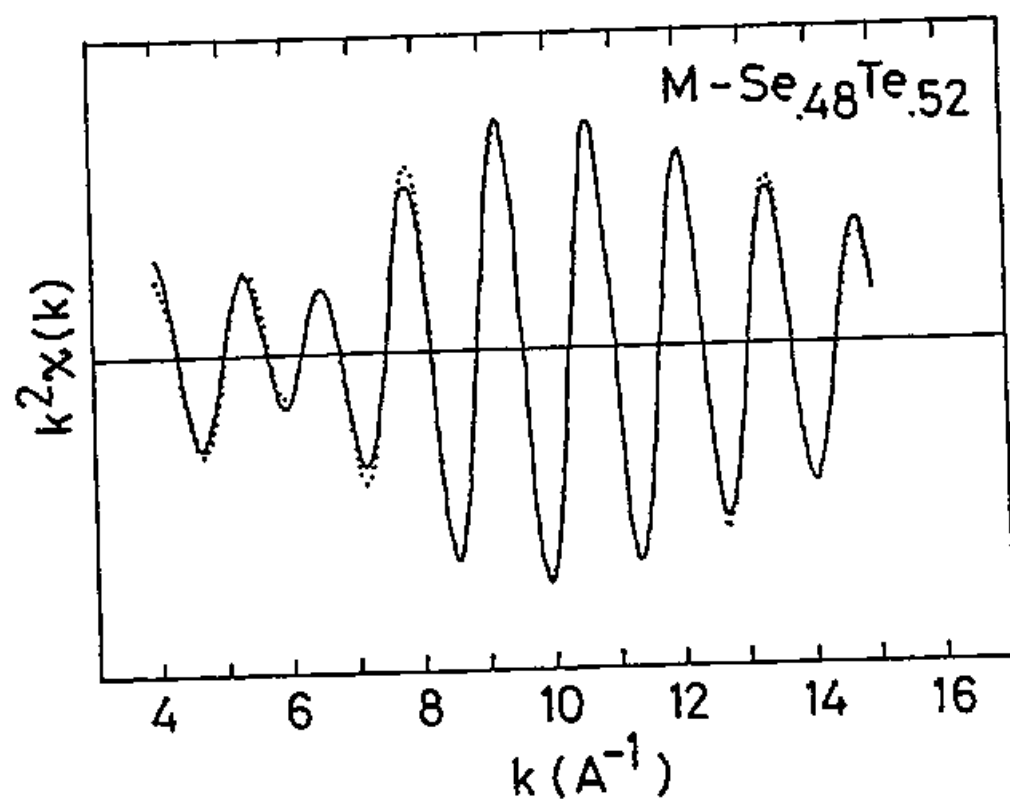


図 2 3. モルデナイト細孔中の $\text{Se}_{0.48}\text{Te}_{0.52}$ の $|F(r)|$ の第 1 ピークを逆フーリエ変換して求めた $k^2\tilde{\chi}_1(k)$ (点線) と (12) 式を用いて最適化した曲線 (実線)

§ 4. 結果と考察

4-1. モルテナイト細孔中のセレン鎖の構造

モルテナイトに吸蔵されたセレン ($M-Se$)、trigonal セレン結晶 ($t-Se$) およびアモルファスセレン ($a-Se$) について 80K で測定したセレン K 吸収端近傍の EXAFS 振動 $\chi(k)$ を図 24 に示す。 $M-Se$ の $\chi(k)$ の振幅は 8 \AA^{-1} 近傍で最大値をとる。 $t-Se$ および $a-Se$ の $\chi(k)$ も同様な振舞いをする。 すなわち $M-Se$ の $\chi(k)$ も $t-Se$ 及び $a-Se$ と同様周辺セレン原子からの後方散乱を反映したものであるといえる。

図 24 に示した $\chi(k)$ を複素フーリエ変換して導いた $|F(r)|$ を図 25 に示す。これはセレン原子周辺の動径分布を反映したものである。 $M-Se$ のオールピークは鋭く他のピークとよく分離している。その強度を $t-Se$ のオールピークと比較するとほぼ一致しており、モルテナイト細孔中のセレンの配位数が $t-Se$ と同様 2 であることを示唆する。ピーク的位置をみると $M-Se$ の

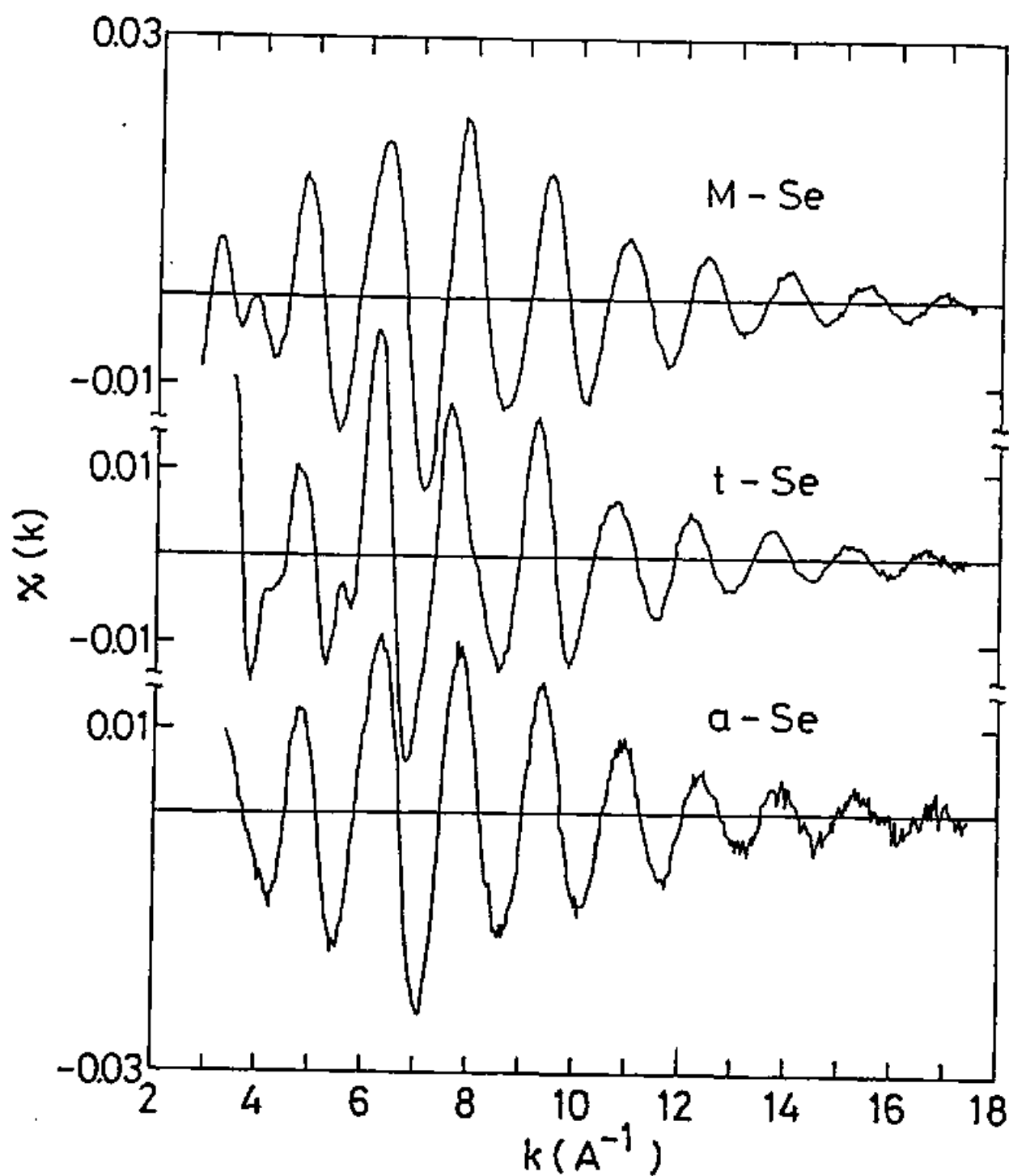


図2.4. モルデナイト細孔中のセレン (M-Se), trigonal結晶セレン (t-Se)、およびアモルファスセレン (a-Se) のセレンK吸収端のEXAFS振動 $\chi(k)$

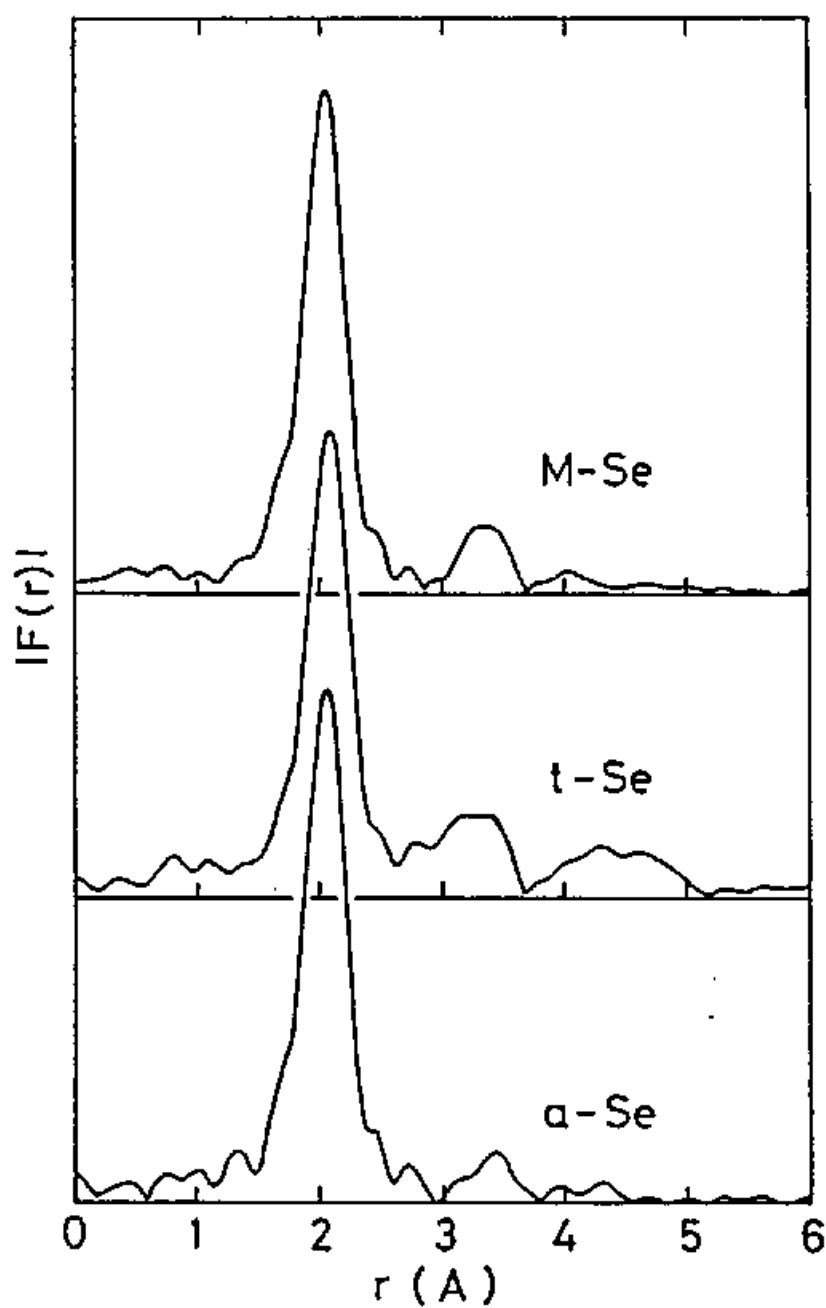


図 25. モルデナイト細孔中のセレン (M-Se), trigonal 結晶セレン (t-Se)、およびアモルファスセレン (α-Se) のセレン K 吸収端の $\chi(k)$ のフーリエ変換の絶対値 $|F(r)|$

オ 1 ピークは t-Se に比べ距離の小さいほうへ移動している。これはモルテンタイト細孔中に肉い込められた孤立セレン鎖では結晶中のセレン鎖に比べ鎖内共有結合が強められていることを意味する。次に M-Se と t-Se の オ 2 ピークを比較する。t-Se の オ 2 近接原子は隣接する原子鎖に属する原子で オ 3 近接原子として同一鎖内の オ 2 近接原子がわずかに遠い距離に存在するため、 $|F(r)|$ の分裂した オ 2 ピークは 2 つのピークの重なりである。これに対し M-Se の $|F(r)|$ には単一の オ 2 ピークしか見られない。このことは細孔中には 1 本のセレン鎖しか存在しないということを支持している。オ 3 ピークをみるとピークの高さは M-Se では t-Se に比べて非常に小さいことがわかる。t-Se の構造をみると $|F(r)|$ の 3.7\AA から 5.2\AA の範囲のピークには 16 個の原子が含まれる。一方孤立セレン鎖には オ 3 近接原子は 2 個しか存在しない。従って M-Se の小さな オ 3 ピークは オ 3 近接原子が少ないことによる。しか

しながら $M-Se$ での 2θ の幅が著しく広がっていることは孤立鎖の配列の乱れ、特に二面角の角度分布に大きなゆらぎが存在するためと考えられる。詳細は今後の研究課題である。

図 7 に示したように (§ 2-1 参照) セレンを含むモルテナイト試料の粉末 X 線回折パターンはモルテナイト母体と類似な Bragg 反射を与える。細孔中のセレンについての情報はその Bragg 2θ の相対強度の変化のみに現れる。この点モルテナイト細孔中のセレンの配列を知る上で E X A F S の測定は有用である。

前節で述べたようなカーブフィットによる解析から結合距離 r 、結合距離のゆらぎ σ^2 、配位数 N を決定した。まず $t-Se$ について得られた結果を単結晶セレンの X 線回折実験の結果と比較する。表 1 に値を示す。 $t-Se$ の鎖内結合距離は E X A F S では 2.37 \AA であるのに対し X 線回折では 2.373 \AA と良い一致を示す。E X A F S では $|F(r)|$ の 2θ の分裂とし

表 1. trigonal結晶セレンの第 1、第 2、及び第 3 近接原子間距離

	$r_1(\text{\AA})$	$r_2(\text{\AA})$	$r_3(\text{\AA})$
E X A F S (80K)	2.372	3.373	3.713
X - r a y (300K)	2.373	3.436	3.716

表 2. モルデナイト細孔中のセレン (M-Se)、アモルファスセレン (a-Se) 及び trigonalセレン (t-Se) の原子間距離 r とそのゆらぎ σ^2

		1st peak	2nd peak	3rd peak	$\Delta E_0(\text{eV})$
M-Se	$r(\text{\AA})$	2.337	3.634	4.322	7.7
	$\sigma^2(\text{\AA}^2)$	0.0022	0.0053	0.0084	
a-Se	$r(\text{\AA})$	2.341	3.685	—	6.8
	$\sigma^2(\text{\AA}^2)$	0.0022	0.0057	—	
t-Se	$r(\text{\AA})$	2.372	3.373 3.713	—	6.4
	$\sigma^2(\text{\AA}^2)$	0.0025	0.010 0.0034	—	

(t-Se から求めたパラメーター $S = 0.881$, $\lambda = 2.9\text{\AA}$ を用いた。)

表 3. モルデナイト細孔中のセレン鎖 (M-Se) のらせんを表すパラメーター (図 27 参照)。参考の値 trigonalセレン (t-Se) の値も示す。

	ρ	ϕ	d	結合角 θ	二面角 ψ
M-Se	1.19\AA	103.7°	1.40\AA	102.1°	74.7°
t-Se	0.984\AA	120°	1.65\AA	103.1°	100.6°

表 4. モルデナイト細孔中 (M-) の、および結晶 (t-) とアモルファス (a-) 状態のセレン-テルル混合鎖のカーブフィットの結果。p はセレンの隣にテルルが配位する確率、 r は結合距離、 σ^2 はそのゆらぎを表す。

	p	Se-Se bond		Se-Te bond		$\Delta E_{ss}, \Delta E_{st}$	
		$r(\text{\AA})$	$\sigma^2(\text{\AA}^2)$	$r(\text{\AA})$	$\sigma^2(\text{\AA}^2)$		
M-Se 0.80 T e 0.20	0.18	2.34	0.0023	2.54	0.0017	6.3	9.4
M-Se 0.63 T e 0.37	0.34	2.35	0.0031	2.54	0.0012	6.2	6.8
M-Se 0.48 T e 0.52	0.48	2.37	0.0044	2.54	0.0011	7.7	6.1
t-Se 0.80 T e 0.20	0.16	2.38	0.0029	2.60	0.0025	7.5	11.2
t-Se 0.70 T e 0.30	0.22	2.39	0.0044	2.59	0.0027	6.4	7.5
t-Se 0.60 T e 0.40	0.28	2.42	0.0034	2.62	0.0015	11.5	9.9
t-Se 0.50 T e 0.50	0.43	2.41	0.0040	2.61	0.0013	8.1	6.7
t-Se 0.30 T e 0.70	0.56	2.44	0.0047	2.63	0.0012	10.0	6.6
a-Se 0.90 T e 0.10	0.10	2.34	0.0025	2.54	0.0006	4.9	8.4
a-Se 0.80 T e 0.20	0.17	2.35	0.0026	2.57	0.0018	7.4	11.6
a-Se 0.70 T e 0.30	0.24	2.36	0.0031	2.57	0.0016	7.1	8.9
a-Se 0.60 T e 0.40	0.28	2.39	0.0039	2.57	0.0016	12.3	10.4

7 観測された鎖間最近接原子間距離と鎖内オ
2 近接原子間距離はそれぞれ 3.37 \AA , 3.71 \AA
という値が得られ, X線回折から求められた
3.436 \AA および 3.716 \AA とかなり良い一致を示す。

M-Se についてカーブフィットを行ない得ら
れた結果を表 2 に示す。配位数を 2 と固定し
ないでカーブフィットから求めた M-Se の最近
接原子の配位数は t-Se と同様 2 であった。ま
た結合距離は 2.34 \AA で t-Se よりも 0.03 \AA 短
なっていることがわかった。

M-Se の共有結合距離が t-Se に比べて短くな
っているという EXAFS の結果はラマン散
乱の結果とも一致する。^{27,28)} 図 26 に示すように共
有結合の強さを反映する全対称伸縮モード (A_g モード) に対応するピークは t-Se では 235
cm⁻¹ に現れる。これに対して M-Se ではこのピー
クは 266 cm⁻¹ と高波数側に移動する。これは M-
Se では t-Se に比べ鎖内共有結合が強まっている
ことを示している。

表 2 に示すようにカーブフィットによりオ

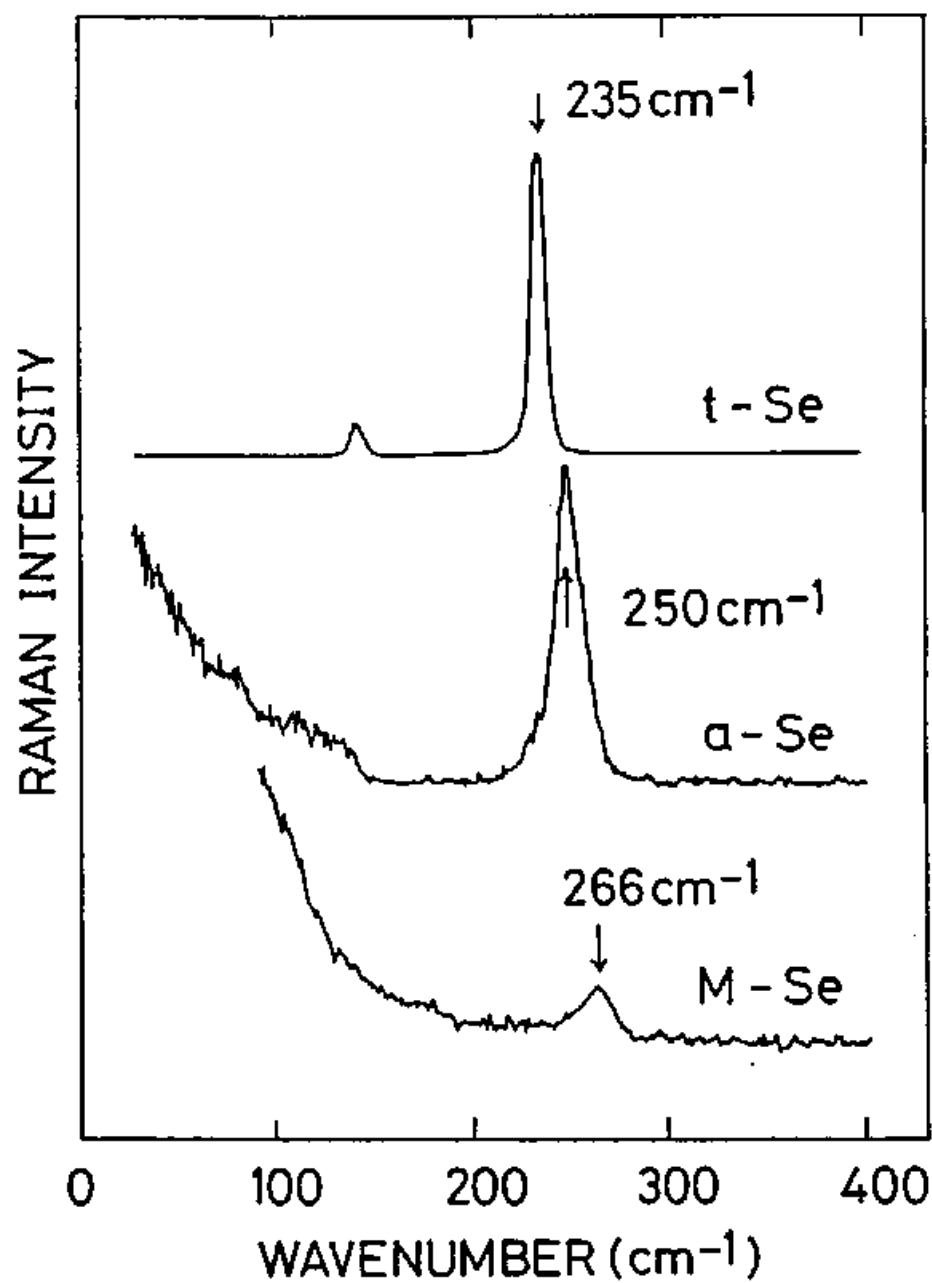


図 2 6. trigonal 結晶セレン (t-Se)、アモルファスセレン (a-Se)、およびモルデナイト細孔中のセレン (M-Se) のラマン散乱スペクトル。

3 近接原子までの距離が得られたのでモルテンナイト細孔中のセレン鎖が規則的に螺旋構造をしていると仮定すると、結合角 θ および二面角 ψ を求めることができる。ここで螺旋のパラメーターを図 27 のようにとる。P は螺旋軸と原子の間の距離、 φ は回転角、 d は φ 回転により原子から螺旋軸方向に進む距離である。原子鎖の結合距離 r_1 、結合角 θ 、二面角 ψ が与えられるとこれらの間には次の関係式が成立する。

$$\cos \varphi = \frac{1}{2} (-1 - \cos \theta + \cos \psi - \cos \theta \cos \psi)$$

$$P^2 = 2r_1^2 (1 + \cos \theta) / (3 + \cos \theta - \cos \psi + \cos \theta \cos \psi)^2$$

$$d^2 = r_1^2 (1 - \cos \theta)(1 - \cos \psi) / (3 + \cos \theta - \cos \psi + \cos \theta \cos \psi)^2 \quad (13)$$

いま 2 近接原子間距離 r_2 と 3 近接原子間距離 r_3 が与えられると次式より θ 、 ψ を求めることができる。

$$\theta = 2 \sin^{-1} (r_2 / 2r_1)$$

$$\psi = \cos^{-1} \left[\frac{2r_1^2 \sin^2 \theta + r_1^2 (1 - 2 \cos \theta)^2 - r_3^2}{2r_1^2 \sin^2 \theta} \right] \quad (14)$$

得られた (P, φ, d) および θ, ψ の値を表 3 にまとめる。モルテンナイト細孔中のセレン

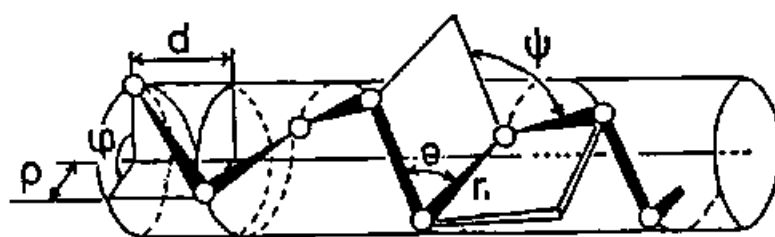


図 2 7. らせん鎖のパラメーター (ρ , ϕ , d) および結合角 θ 、二面角 ψ を示した模式図。

ン鎖は結合角 102.1° , 二面角 74.7° の 3.5 回の
 旋で t-Se よりもゆるく巻いていることが明ら
 かになった。

モルテナイト細孔中に上記のような螺旋構
 造をもつセレンが飽和吸蔵されるとき 10.7 個
 のセレン原子がモルテナイトの単位胞に含ま
 れる。このとき脱水したモルテナイトに対す
 る吸蔵されたセレンの重量分率は 28% で、実
 測された値 26% とほぼ一致する。この結果も
 細孔中に 1 本のセレン鎖しか形成されていな
 いということを支持している。

1 本の孤立したセレン鎖については最近い
 くつかの理論計算が試みられており、その結
 果が報告されている。井川と福留⁴⁾は 1 本のセ
 レン鎖について半経験的な I N D O (Inter-
 mediate Neglect of Differential Overlap) モデルに基
 く計算を行ない構造と電子状態を調べた。ま
 た Springborg & Jones²⁹⁾ はイオウ及びセレンの孤立
 鎖の構造安定性を議論するため密度汎関数法
 を用いた計算を行なっている。井川と福留は

隣接鎖間相互作用の影響を取り除いた孤立鎖では t -Se に比べ鎖内共有結合距離が短く、 t -Se でみられるように C 軸方向へ原子進んだとき 360° 回転して元に戻る3回の旋構造をとらず、 C 軸方向に7原子進むとき2回転する構造すなわち t -Se よりゆるく巻いたる旋構造をとることを示した。興味深いことに結合角および二面角についてはそのエネルギー極小近傍のエネルギー面が平らで広い範囲の値をとり得ること、すなわちセレン鎖の構造が柔軟であることが提唱されている。孤立セレン鎖でのゆるく巻いたる旋構造は隣接するセレン原子の LP 軌道間の交換斥力および LP 軌道と反結合の軌道との相互作用に支配されることは Robertson³⁾、井川と福留⁴⁾により理論的に検討されている。

図 25 に示した a -Se の動径分布関数 $|F(r)|$ のオシローラの強度は t -Se にほぼ等しくカーブフィットの結果も配位数が2であることを示している。カーブフィットにより求めた鎖内結

合距離は 2.34 \AA と $t\text{-Se}$ よりも短い (表 2 参照)。ラマン散乱の結果も A_1 モードに対応するピークが 250 cm^{-1} に現れ $t\text{-Se}$ よりも高波数側に移動している (図 26 参照)。これらの結果から $\alpha\text{-Se}$ の鎖内共有結合が結晶よりも孤立鎖の結合状態に近いと考えられる。図 28 に $M\text{-Se}$, $t\text{-Se}$ および $\alpha\text{-Se}$ のセレン K 吸収端近傍の XANES スペクトルを示す。鋭い吸収ピークの高エネルギー側の $10 \sim 30 \text{ eV}$ の範囲に $t\text{-Se}$ でみられる 2 つのこぶは $M\text{-Se}$ および $\alpha\text{-Se}$ では消失し 1 つの山になる。この結果も $\alpha\text{-Se}$ の結合状態が鎖間相互作用が除かれた $M\text{-Se}$ と類似であることを反映していると考えられる。

4-2 孤立鎖を構成する原子数と局所構造

モルデナイト細孔中に吸蔵されるセレンの量を減らし、孤立鎖を構成する原子数を減少させたとき鎖構造がどのように変わるかは興味ある問題である。モルデナイト粉末の単結晶粒の平均の粒径が $0.1 \mu\text{m}$ 程度なのでセレンが

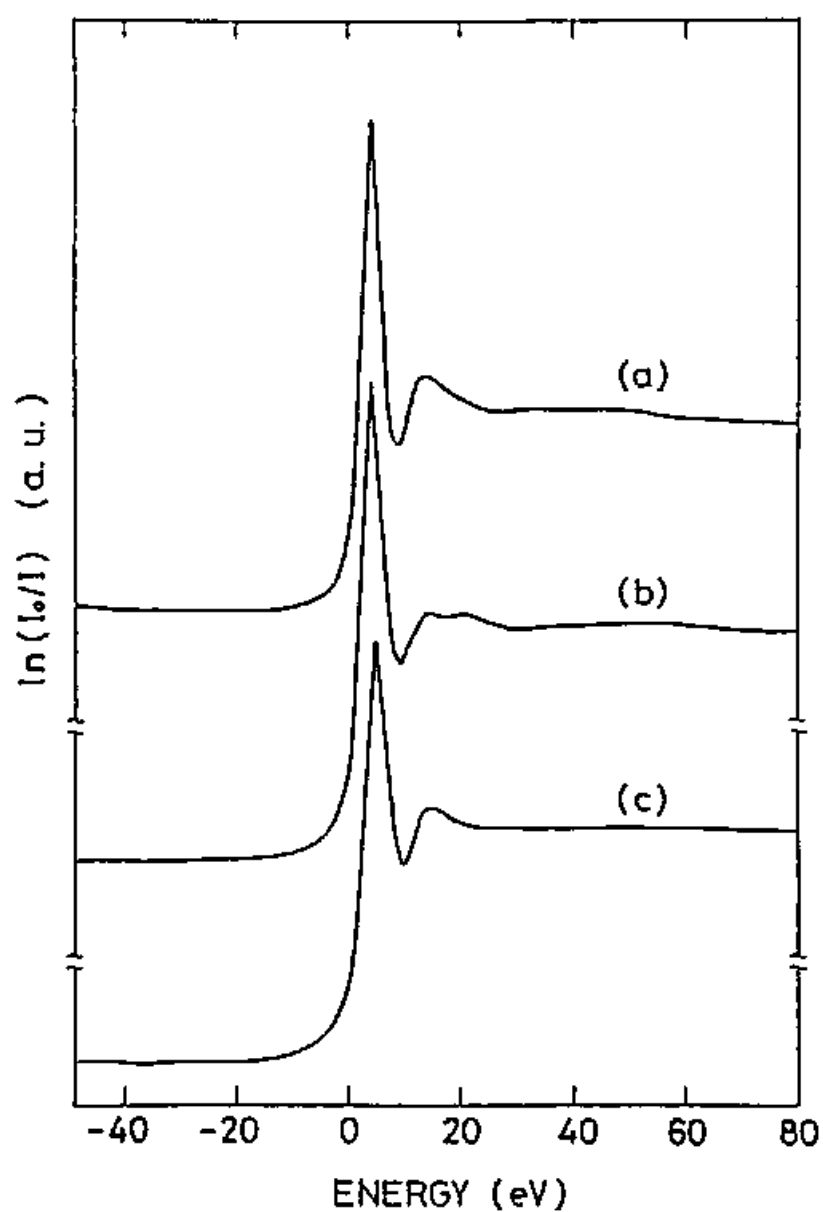


図 28. モルデナイト細孔中のセレン (a), trigonal 結晶セレン (b)、およびアモルファスセレン (c) のセレン K 吸収端の極く近傍の X 線吸収スペクトル (XANES スペクトル)

飽和吸蔵されたときにはそれぞれの細孔中に700個程度の原子からなる孤立鎖が存在すると考えられる。モルテナイトに吸蔵されるセレンの量を飽和吸蔵量の70%から10%まで減らした試料についてEXAFSの測定を行い孤立鎖の局所構造を調べた。(脚注*)

図29に飽和吸蔵量の30%のセレンを吸蔵させたモルテナイト試料(M-Di 30% Se)および10%のセレンを吸蔵させた試料(M-Di 10% Se)の80 KにおけるセレンK吸収端のEXAFS振動 $\chi(k)$ を示す。また図30に図29に示した $\chi(k)$ の複素フーリエ変換 $|F(r)|$ を示す。吸蔵量を減らした試料の $|F(r)|$ は図25に示したM-Seの $|F(r)|$ と非常によく似たパターンを示す。

カーブフィットによる解析を行なって最近接原子間距離、配位数、原子間距離のゆらぎを求めた。吸蔵量を10%まで減らしても結合

(*) 高温でモルテナイトがセレンを吸蔵する過程での色の変化から

我々は特定の細孔中のみセレンが吸蔵されることはないと考えている。また現在電子顕微鏡を用いて吸蔵状態を検討中である。

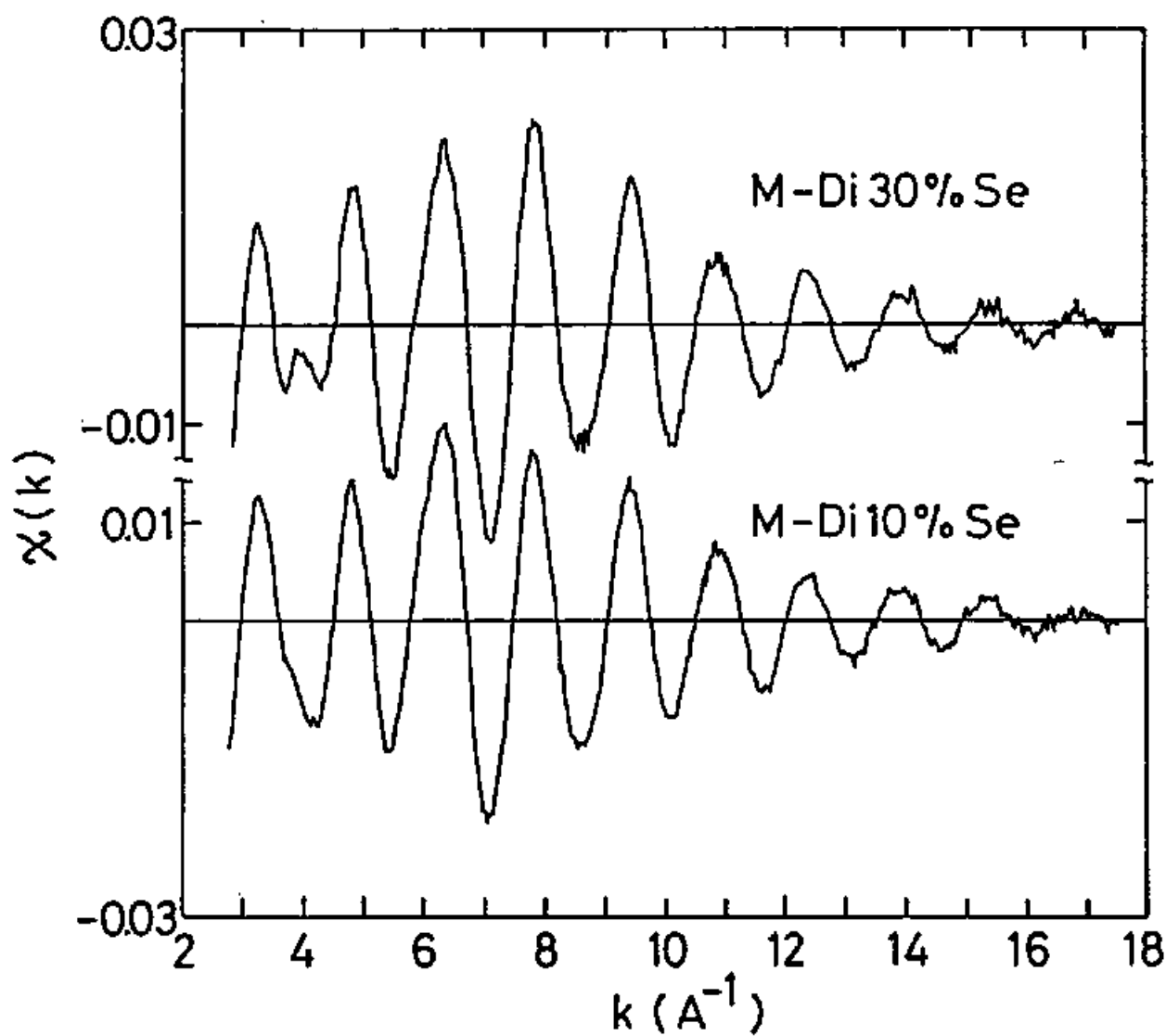


図 2 9. ソルデナイトに内蔵されるセレン原子数が飽和吸蔵量の30%に減らされた試料 (M-Di 30% Se) および10%に減らされた試料 (M-Di 10% Se) のセレンK吸収端のEXAFS振動 $\chi(k)$

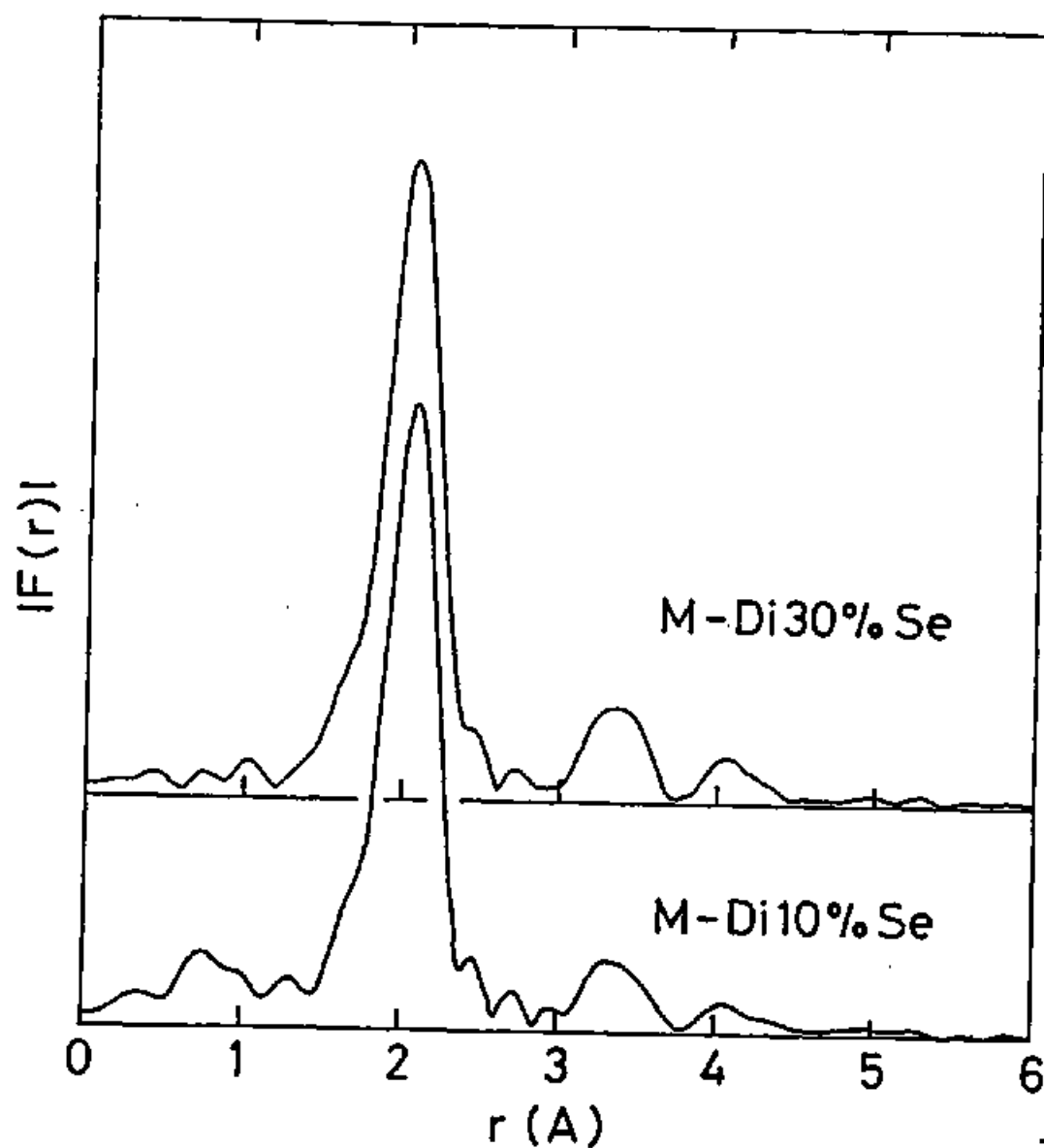


図30. モルデナイトに内蔵されるセレン原子数が飽和吸蔵量の30%に減らされた試料 (M-Di30%Se) および10%に減らされた試料 (M-Di10%Se) の、セレンK吸収端の $\chi(k)$ のフーリエ変換の絶対値 $|F(r)|$

距離はほとんど変化しない。また配位数も飽和吸蔵のときの値と変わらない。セシンの吸蔵量を10%まで減らすと1000 Åの長さの1つの細孔中に平均70個の原子が存在すると考えられる。 Se_2 分子の結合距離は2.17 Åで孤立鎖の結合距離2.34 Åと比べると著しく短い。従って吸蔵量を減らしたとき結合距離、配位数が変わらないことは細孔中に存在する短い孤立セシン鎖はつながっていて、細く切断された状態では存在しないということを示唆する。以上の結果から極めて少数個のセシン原子から構成される孤立鎖ではじめて大きな局所構造の変化が期待されることがわかる。

4-3. 細孔内壁との相互作用

モルテナイト細孔の内壁を形成する酸素原子や細孔中に分布するナトリウム等の交換性カチオンが吸蔵されたセシンの鎖構造にどのような影響をおよぼすかは興味ある問題である。交換性カチオンであるナトリウムのK吸

収端 ($E_0 = 1.1 \text{ keV}$, $\lambda_k = 11.6 \text{ \AA}$) は軟 X 線領域にあり
 フォトンファクトリーの BL10B ステーション
 での EXAFS 測定は困難である。そこで
 細孔中に分布する交換性カチオンを Na^+ から Rb^+
 にイオン交換したモルテナイトにセシンを吸
 蔵させて、ルビジウム K 吸収端の EXAFS
 を測定し Rb^+ イオン周辺の局所構造について検
 討を加えた。

図 31 にセシンを吸蔵したルビジウム型モル
 テナイトの 80 K でのルビジウム K 吸収端の E
 XAFS 振動 $\chi(k)$ を示す。波数の小さい領域
 の振幅が大きく高波数側では振動が減衰して
 ほとんど消失している。図 20 に示すように酸
 素原子の後方散乱振幅は低波数領域で大きい。
 従って、観測された $\chi(k)$ の振舞いは Rb^+ イオン周
 辺に配位する酸素原子にあると考えられる。
 セシンからの後方散乱振幅が極大になる 8 \AA^{-1}
 近傍に振動がほとんど見られないということは、
 ルビジウムとセシン原子は比較的離れて
 おりその距離がランダムであるためであろう。

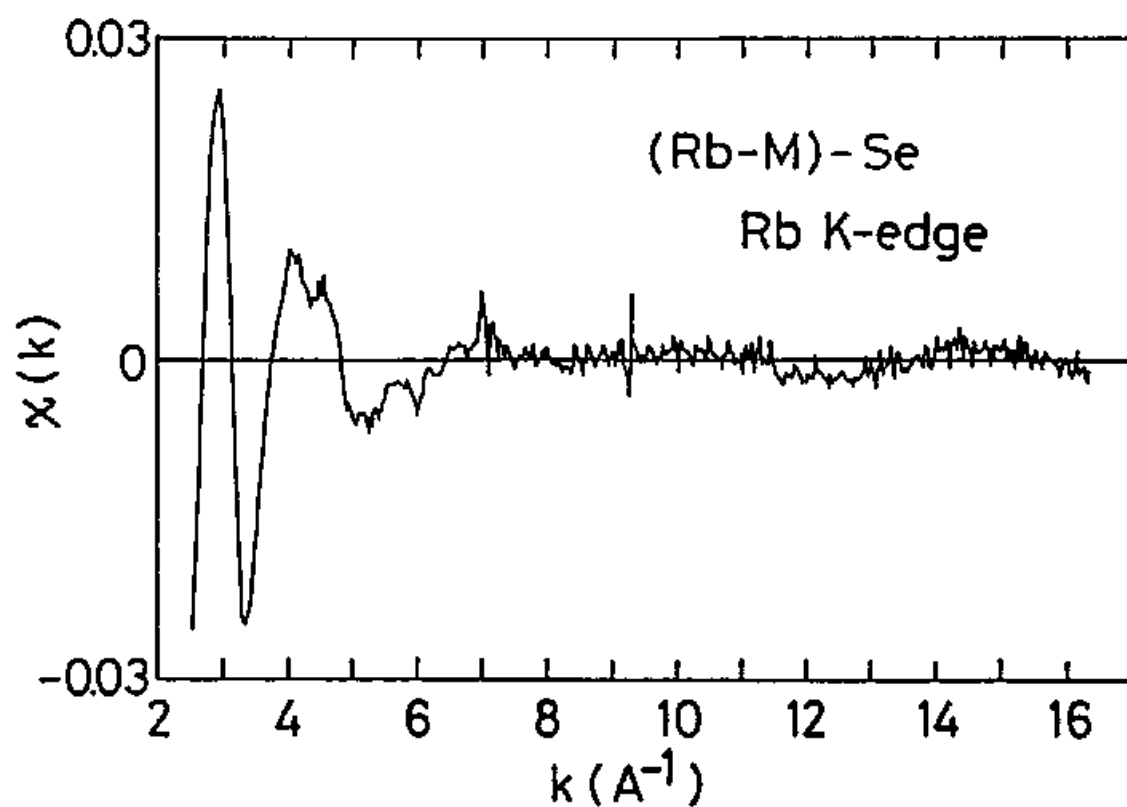


図 3 1. セレンを内蔵する R b 型モルデナイト（交換性カチオンとして R b カチオンを含むモルデナイト）のルビジウム K 吸収端の EXAFS 振動 $\chi(k)$

図 32 に示すセレン周辺の軌径分布関数 $|F(r)|$ は図 25 に示したナトリウム型モルテナイトの細孔中のセレンのパターンと非常によく似ており、セレン鎖の構造に違いは見られない。以上の結果より細孔中のセレンのとり構造は交換性カチオンが作る電場勾配により大きな影響を受けないと結論できる。

4-4 セレン-テルル混合鎖の EXAFS

モルテナイト細孔中の孤立セレン鎖に同族のテルルを置換した混合鎖の EXAFS 測定から得た結果について議論する。

図 33 にモルテナイト細孔中の孤立セレン鎖 ($M-Se$) およびテルルを 20 at. %, 37 at. %, 52 at. % 含む孤立セレン-テルル混合鎖 (それぞれ $M-Se_{0.80}Te_{0.20}$, $M-Se_{0.63}Te_{0.37}$, $M-Se_{0.48}Te_{0.52}$) の 80 K で測定されたセレン K 吸収端の EXAFS 振動 $\chi(k)$ を示す。テルル濃度の増加に伴い波数 $k \leq 5 \text{ \AA}^{-1}$ の領域の振幅が大きくなることかわかる。これは図 20 に示したようにテルル原子

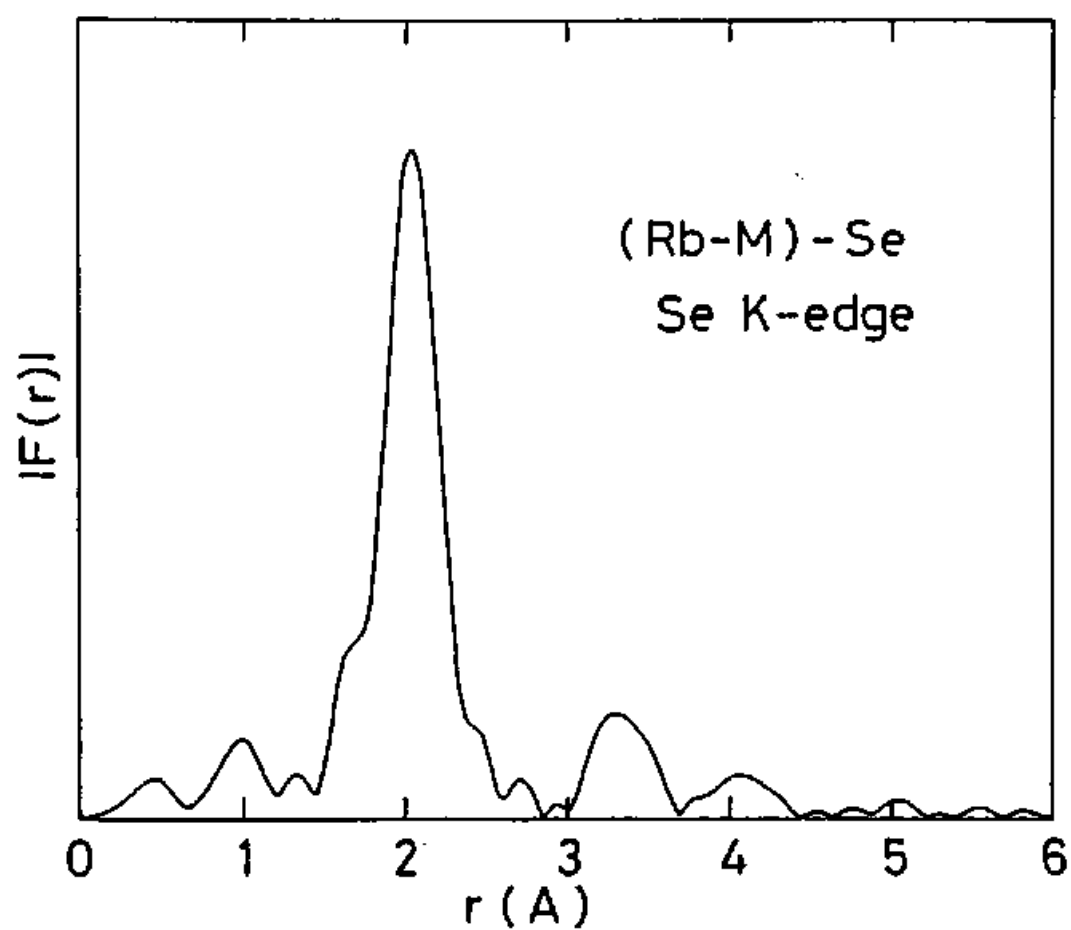


図 3 2. Rb 型モルデナイトに吸蔵されたセレンのセレン K 吸収端の $x(k)$ のフーリエ変換 $|F(r)|$

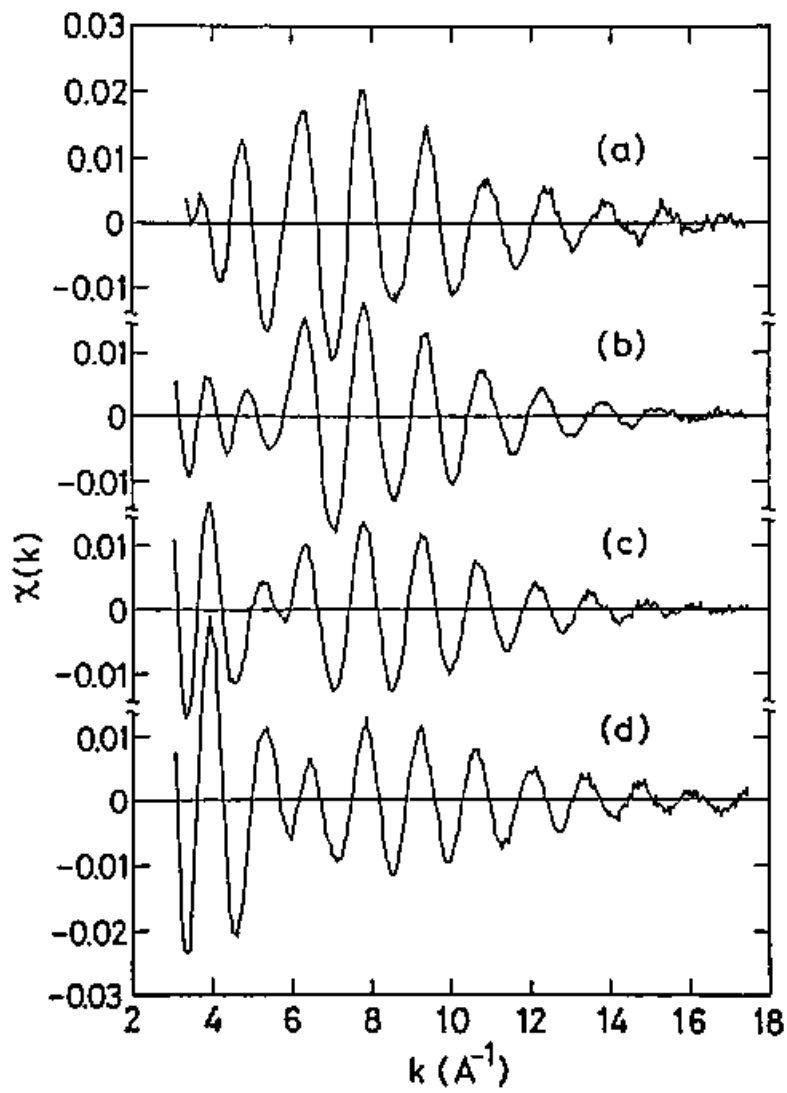


図 3.3. モルデナイト細孔中の Se (a), $\text{Se}_{0.80}\text{Te}_{0.20}$ (b), $\text{Se}_{0.63}\text{Te}_{0.37}$ (c), $\text{Se}_{0.48}\text{Te}_{0.52}$ (d) のセレン K 吸収端の EXAFS 振動 $\chi(k)$

の後方散乱振幅がこの領域で大きな値をとるためと考えられる。つまりテルル濃度の増加に伴い中心セレン原子と相関をもつ近傍のテルル原子数が増加することを示唆している。

図33に示した $\chi(k)$ を複素フーリエ変換して導いたセレン周辺の動径分布関数 $|F(r)|$ を図34に示す。セレンにテルルが置き換わるとセレンに隣接するセレンおよび隣接するテルル間の2種類の相関が重畳するため $|F(r)|$ のパターンは複雑になる。M-Se_{0.48}Te_{0.52}の $|F(r)|$ ではオ1ピークは1.8 Å付近のこぶと2.3 Åの鋭いピークとの2つに分かれる。M-Seでみられる鋭いピークの位置はテルル濃度の増加に伴い距離の大きいほうへ移動する。M-Seの $|F(r)|$ では明瞭に分離できるオ2ピークがテルルを含む試料では判別が困難になる。

図35に80 KでセレンK吸収端のEXAFSを測定することにより得たt-Seおよび結晶セレン-テルル混合系(t-Se₁₋₂Te₂)のセレン周辺の動径分布関数 $|F(r)|$ を示す。テルル濃度の

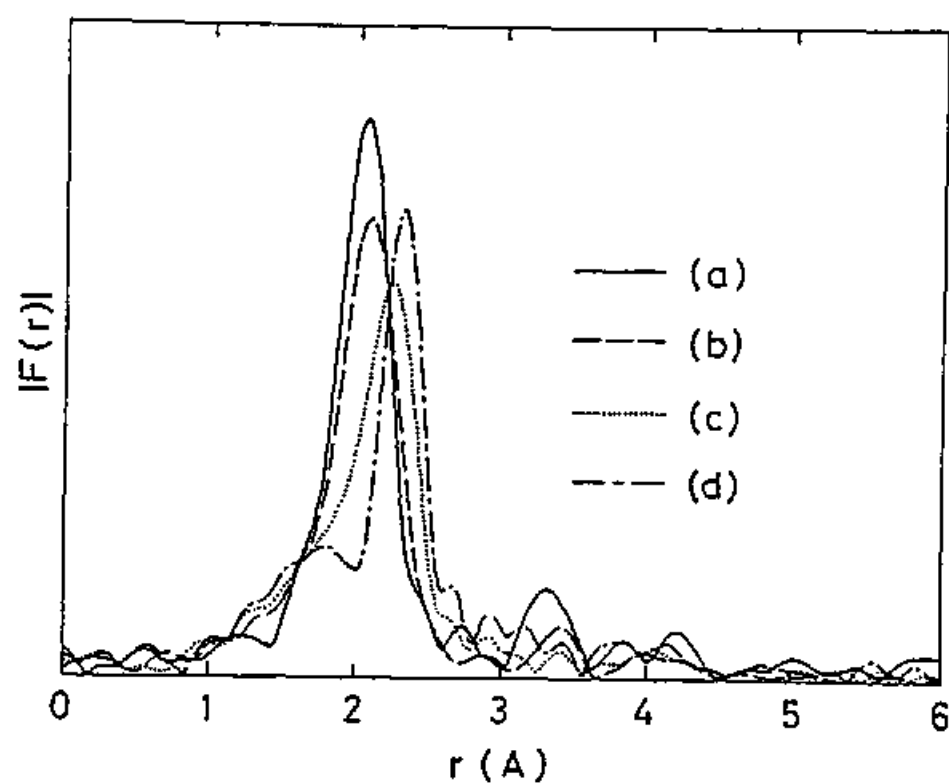


図 3.4. モルデナイト細孔中の Se (a), $\text{Se}_{0.80}\text{Te}_{0.20}$ (b),
 $\text{Se}_{0.63}\text{Te}_{0.37}$ (c), $\text{Se}_{0.48}\text{Te}_{0.52}$ (d) のセ
 レン K 吸収端の $x(k)$ のフーリエ変換 $|F(r)|$

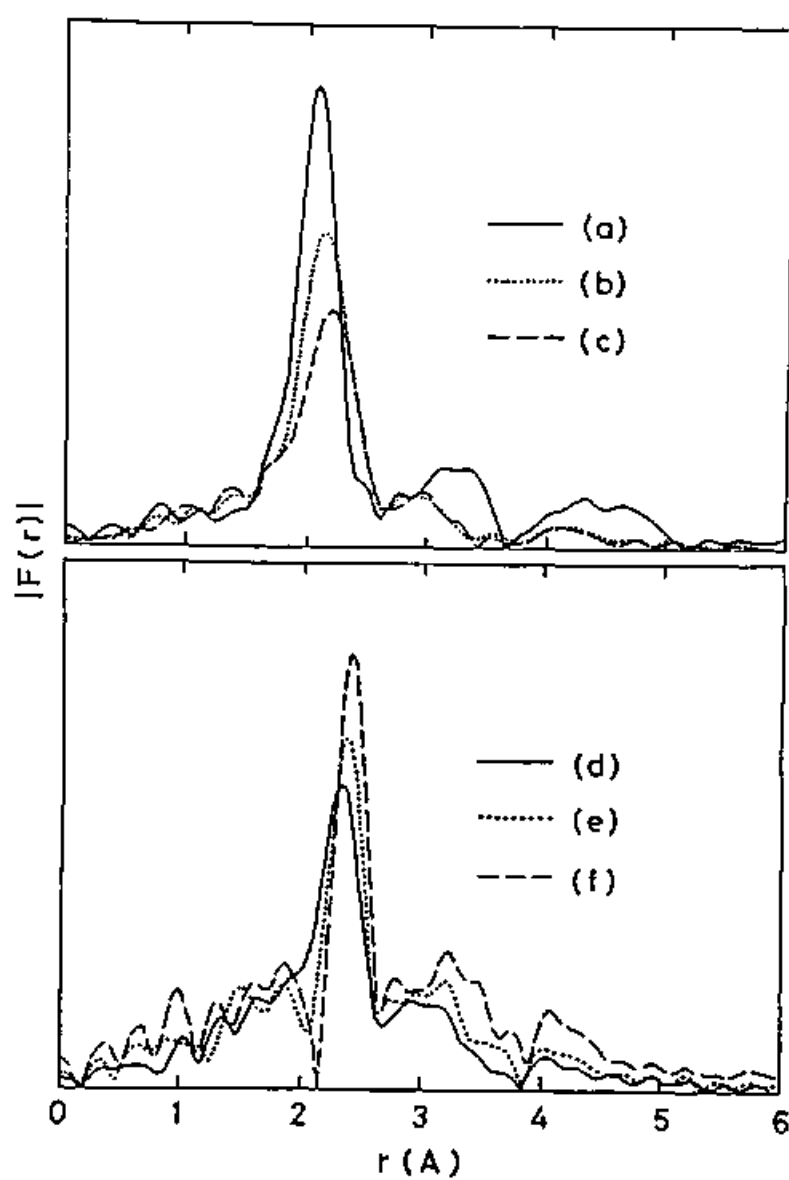


図 3.5. trigonal 結晶 Se (a), $\text{Se}_{0.80}\text{Te}_{0.20}$ (b), $\text{Se}_{0.70}\text{Te}_{0.30}$ (c), $\text{Se}_{0.60}\text{Te}_{0.40}$ (d), $\text{Se}_{0.50}\text{Te}_{0.50}$ (e), $\text{Se}_{0.30}\text{Te}_{0.70}$ (f) のセレン K 吸収端の $x(k)$ のフーリエ変換 $|F(r)|$

増加に伴い鋭いオリーブの位置は距離の大きいほうへ移動する。同じテルル濃度で比較するとオリーブの位置はモルテナイト細孔中の孤立混合鎖に比べて距離の大きいほうへ移動している。図35のテルル濃度の大きい混合系(d), (e), (f)の鋭いピークは $\chi(k)$ の振舞いから主としてセレンに隣接するテルルからの寄与による。

図36にアモルファスセレン-テルル混合系($a\text{-Se}_{1-x}\text{Te}_x$)のセレン周辺の動径分布関数 $|F(r)|$ を示す。オリーブはテルル濃度の増加に伴い距離の大きいほうへ移動する。オリーブの位置は同じテルル濃度の結晶よりはむしろモルテナイト細孔中の孤立混合鎖に近い。

セレン-テルル混合系の $\chi(k)$ から中心セレン原子に隣接するセレンおよびテルル原子の原子配置を決定するため $|F(r)|$ の約 1.2 \AA から約 2.9 \AA までのオリーブを k 空間に逆フーリエ変換し、(12)式を用いてカーブフィットを行なった。 $M\text{-Se}_{1-x}\text{Te}_x$, $t\text{-Se}_{1-x}\text{Te}_x$ および $a\text{-Se}_{1-x}\text{Te}_x$ に

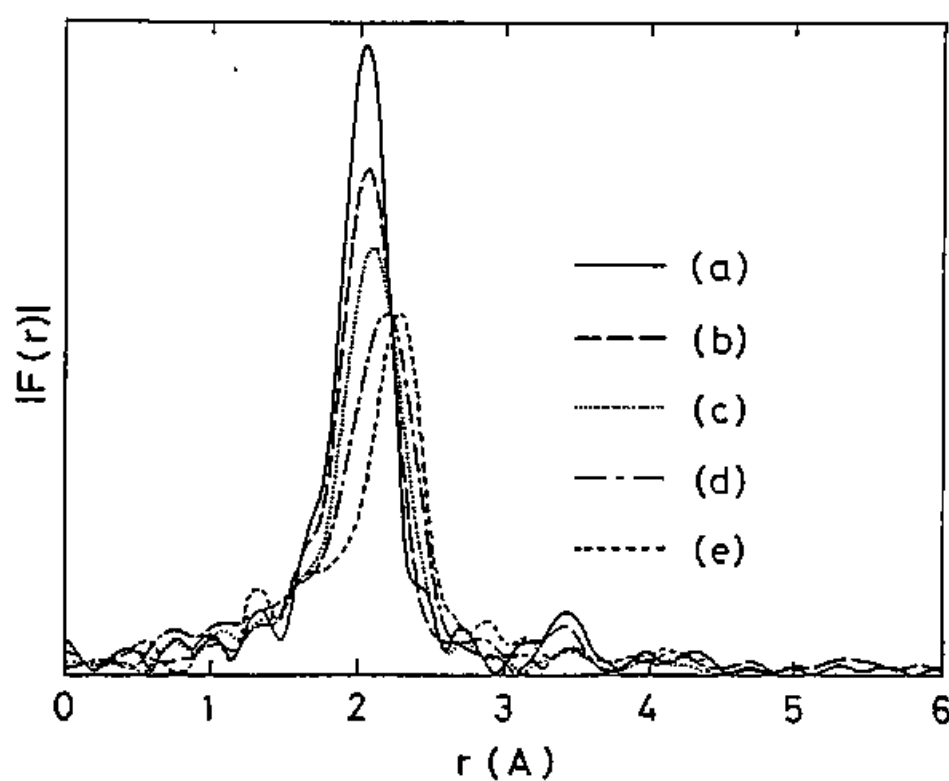


図3.6. アモルファスSe (a), $\text{Se}_{0.90}\text{Te}_{0.10}$ (b), $\text{Se}_{0.80}\text{Te}_{0.20}$ (c), $\text{Se}_{0.70}\text{Te}_{0.30}$ (d), $\text{Se}_{0.60}\text{Te}_{0.40}$ (e) のセレンK吸収端の $x(k)$ のフーリエ変換 $|F(r)|$

ついて得られた結果を表4^(*)に示す。これらの種々のセレン-テルル混合系の結合距離に肉する値は我々が初めて得た新しい結果である。

カーブフィットにより得たパラメータを(12)式に代入することにより $M-Se_{0.48}Te_{0.52}$ の $\tilde{\chi}_i(k)$ のセレン-セレンの相関を表す振動とセレン-テルルの相関を表す振動を分離できるので $|F(r)|$ に現れる 1.8\AA のこぶと 2.3\AA の鋭いピークの起源について検討しよう。セレン-セレンの EXAFS 振動とセレン-テルルの EXAFS 振動をそれぞれフーリエ変換して求めたセレン-セレンおよびセレン-テルルの $|F(r)|$ を図37の点線と破線で示す。セレン-セレンの $|F(r)|$ は M-Se と同様 2.1\AA 近傍に単一のピークをもつ。一方セレン-テルルの $|F(r)|$ には 2.1\AA に鋭い切れ込みをもち距離の小さい側にすそをひく比較的弱い 2\AA 近傍のピークと 2.3\AA の鋭いピークの2つが現れる。これは図20に見るようにテルルの後方散乱振幅が 7\AA^{-1} 近傍に谷をもつことに関係していると考えられる。

(*) 65ページ参照

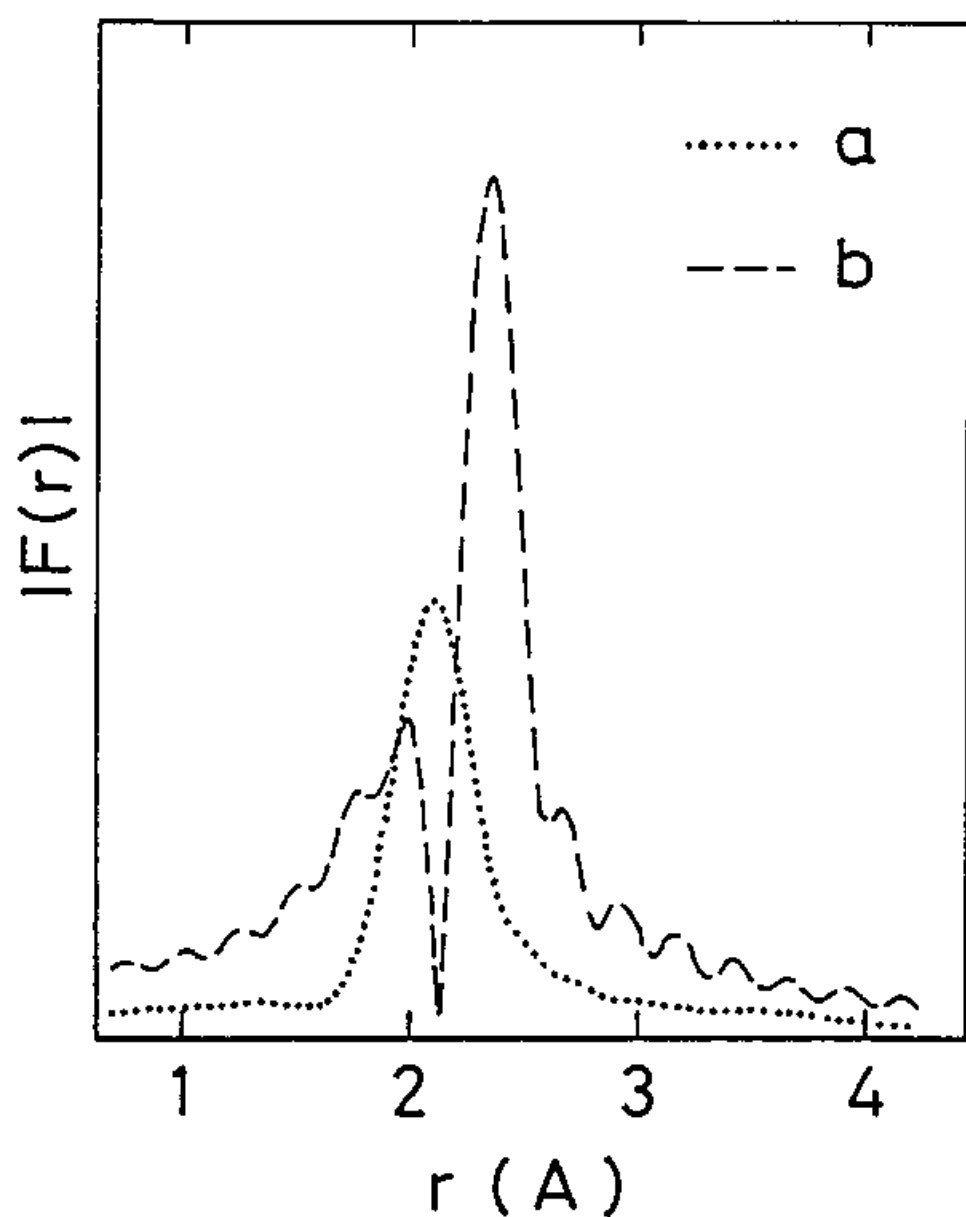


図3.7. モルデナイト細孔中の $\text{Se}_{0.48}\text{Te}_{0.52}$ をカーブフィットして求めた(12)式による $\tilde{\chi}_1(k)$ のうち $\text{Se}-\text{Se}$ の相関を表す項だけをフーリエ変換して求めた $|F(r)_{\text{Se}-\text{Se}}|$ (a), および $\text{Se}-\text{Te}$ の相関を表す項だけをフーリエ変換して求めた $|F(r)_{\text{Se}-\text{Te}}|$ (b)。

ここで注意すべきことは混合系の total の $|F(r)|$ を決めているのはそれぞれの絶対値をとる前の虚部、実部のスペクトルの重ね合わせであるということである。絶対値をとる前のセレン-セレンおよびセレン-テルルの $F(r)$ の虚部を図 38 に点線と破線で示す。セレン-セレンの $F(r)$ の虚部 (b) とセレン-テルルの $F(r)$ の虚部 (c) はセレン-セレンとセレン-テルルの散乱に伴う位相が約 π ずれていることを反映して 2 \AA 付近で打ち消し合っている。実部でも同様の打ち消し合いが起こっているためセレン-セレン、セレン-テルルの両方を重ねた $|F(r)|$ には (a) に示すように 2 \AA に谷が現れる。テルル濃度が増すと $|F(r)|$ に 2.1 \AA の切れ込みを生じるセレン-テルルの寄与が増すので $t\text{-Se}_{0.6}\text{Te}_{0.4}$, $t\text{-Se}_{0.5}\text{Te}_{0.5}$, $t\text{-Se}_{0.3}\text{Te}_{0.7}$ の順に $|F(r)|$ の 2.1 \AA の谷が深くなっていくと考えられる。

図 39 は中心セレン原子の隣にテルル原子が配位する確率 P をテルル濃度に対して示したものである。○印が $M\text{-Se}_{1-x}\text{Te}_x$, □印が $t\text{-Se}_{1-x}$

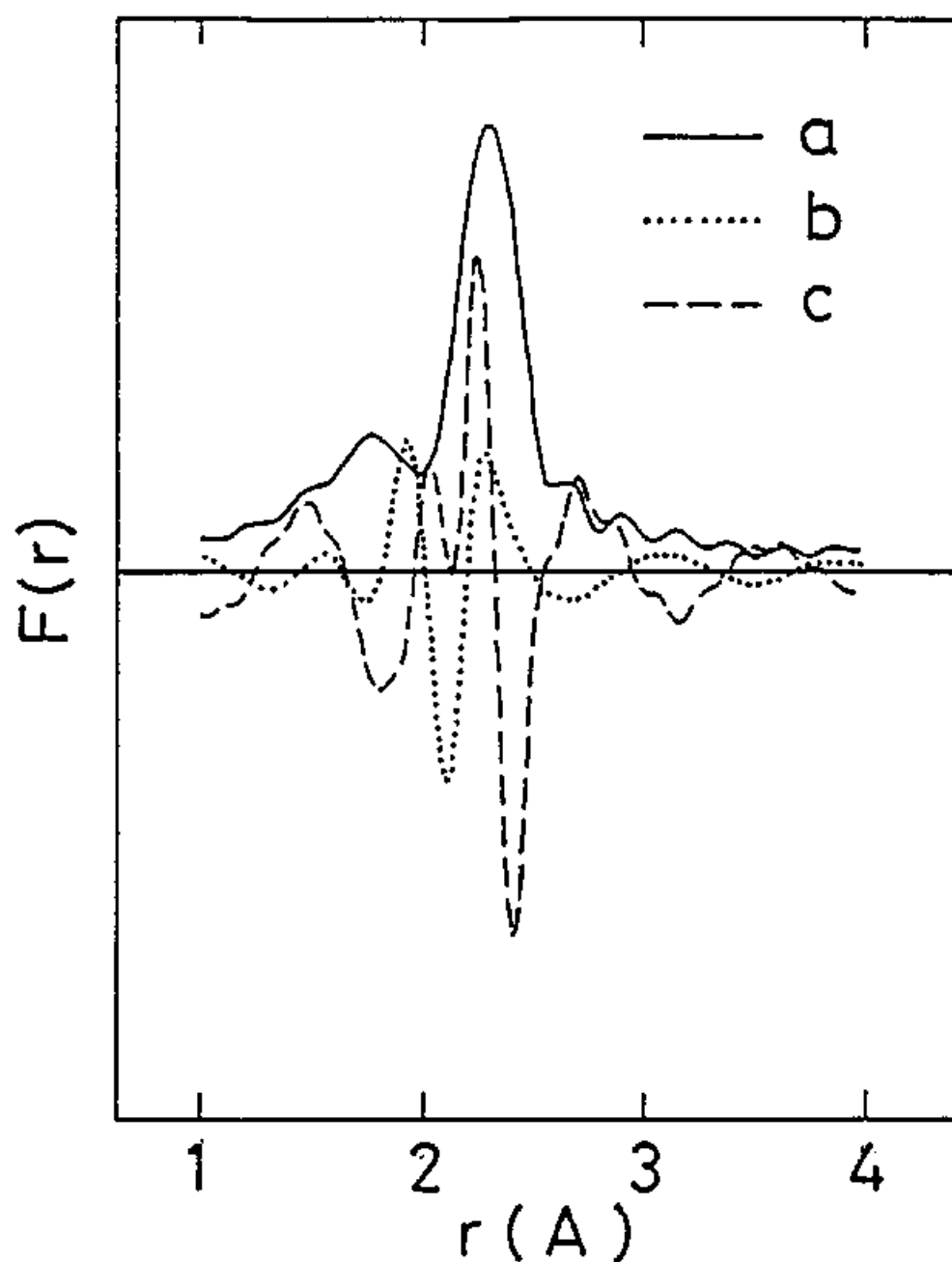


図 3.8. モルデナイト細孔中の $\text{Se}_{0.48}\text{Te}_{0.52}$ をカーブフィットして求めた (12) 式による $\tilde{\chi}_1(k)$ のフーリエ変換の絶対値 $|F(r)|$ (a)、(12) 式のうち $\text{Se}-\text{Se}$ の相関を表す項だけをフーリエ変換して求めた $F(r)_{s\cdots s}$ の虚部 (b)、および $\text{Se}-\text{Te}$ の相関を表す項だけをフーリエ変換して求めた $F(r)_{s\cdots t}$ の虚部。2 Å 近傍では (b)、(c) の寄与が打ち消し合う。F(r) の実部でも同様の打ち消し合いが起こるため (a) のこの部分に谷が生じている。

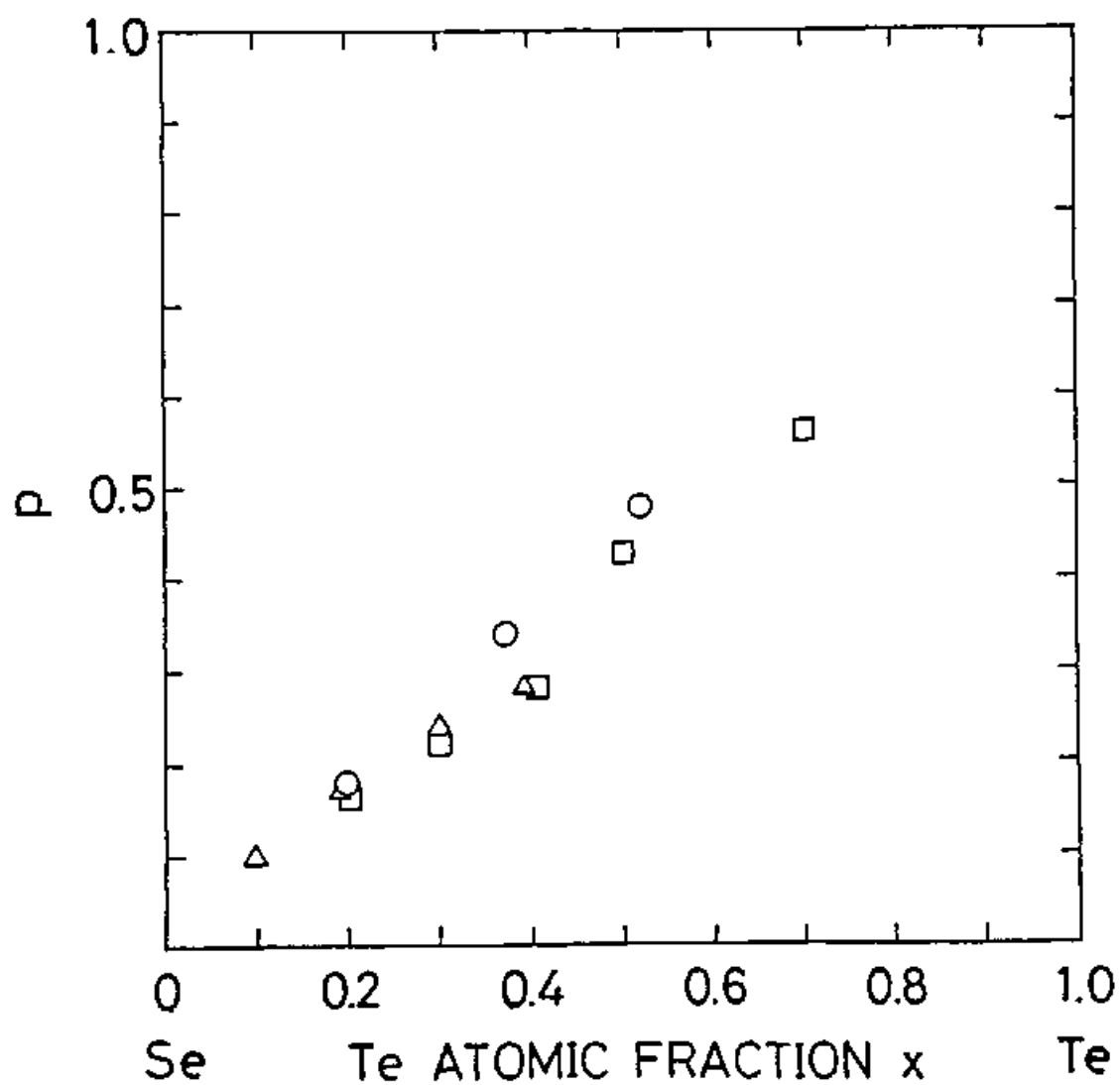


図 3 9. セレンの隣にテルルが配位する確率 p のテルル濃度変化。
 ○印はモルデナイト細孔中のセレン-テルル混合鎖、□印
 は結晶セレン-テルル混合系、△印はアモルファスセレン
 -テルル混合系を表す。

TeX , Δ EP が $\alpha\text{-Se}_{1-x}\text{TeX}$ を表す。モルデナイト細孔中の孤立混合鎖のみならず結晶およびアモルファスセシニ-テルル混合系も p はテルル濃度に対して比例する同じ直線上にのる。これはセレンおよびテルルが混合原子鎖中でランダムに分布していることを示している。

図 40 にセシニ-セシニおよびセシニ-テルル結合距離をテルル濃度に対してプロットしたものを示す。○ EP が $M\text{-Se}_{1-x}\text{TeX}$, □ EP が $t\text{-Se}_{1-x}\text{TeX}$, Δ EP が $\alpha\text{-Se}_{1-x}\text{TeX}$ のセシニ-セシニ結合距離を, また ● EP, ■ EP, ▲ EP がそれぞれ $M\text{-Se}_{1-x}\text{TeX}$, $t\text{-Se}_{1-x}\text{TeX}$, $\alpha\text{-Se}_{1-x}\text{TeX}$ のセシニ-テルル結合距離を表す。

まずセシニ-テルル結合距離はセシニ-セシニ結合距離に比べて約 0.2\AA 長いことがわかる。従ってセシニにテルルが置き換わった混合鎖では平均の原子間距離が大きくなるので $|F(r)|$ の鋭いオシロ-ウはテルル濃度の増加に伴い距離の大きい方へ移動すると考えられる。次に同じテルル濃度ではセシニ-セシニ及び

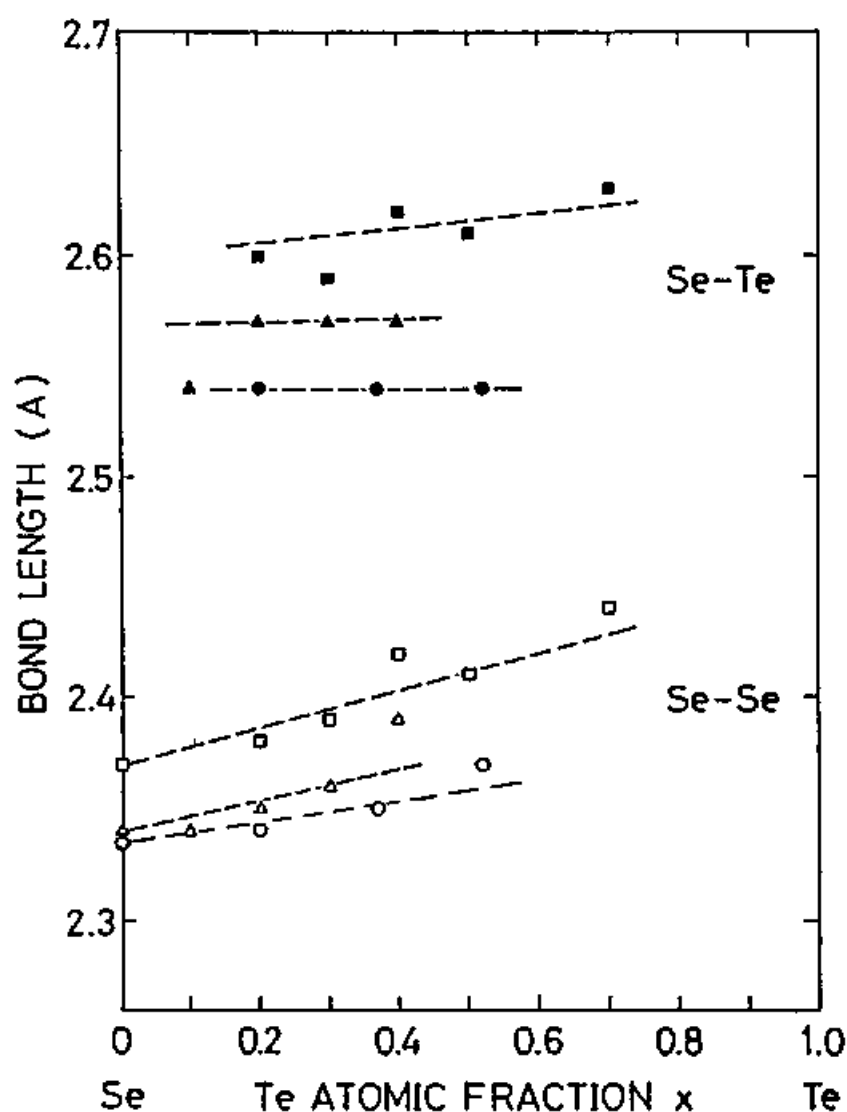


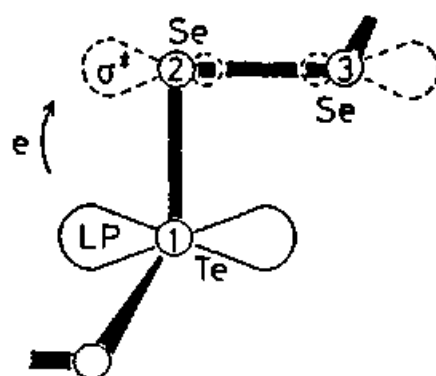
図 40. 結合距離のテルル濃度変化。○印はモルデナイト細孔中のセレン-テルル混合鎖、□印は結晶セレン-テルル混合系、△印はアモルファスセレン-テルル混合系のセレン-セレン結合距離を、また●印はモルデナイト細孔中のセレン-テルル混合鎖、■印は結晶セレン-テルル混合系、▲印はアモルファスセレン-テルル混合系のセレン-テルル結合距離を表す。

セレン-テルル結合距離を比較すると $M-Se_{1-x}Te_x$ は結晶に比べ短いことがわかる。興味深いことは $M-Se_{1-x}Te_x$ のセレン-セレン結合距離はテルル濃度の増加と共に増加するが、セレン-テルル結合距離はテルル 52 at. % までの濃度でほとんど変化しないことである。

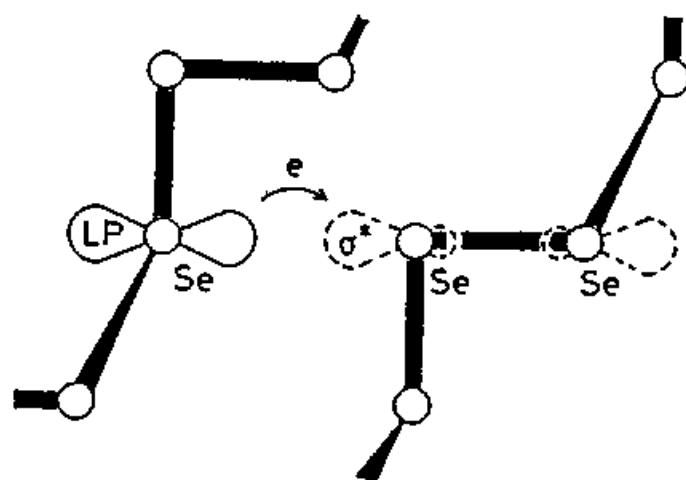
これらの結果はセレンの鎖内および鎖間の結合状態についての種々の情報を提供する。孤立セレン鎖中のセレン原子をテルルと置き換えるときセレンに比べテルルの L P 軌道が空間的に広がっているため図 41 (a) に示すようにテルルの L P 軌道から鎖内の隣接するセレン-セレン結合 (②-③) の反結合軌道への荷電移動が増しセレン-セレン結合が弱められる。セレン-テルル結合 (①-②) はテルルの L P 軌道と直交しているためその間の相互作用は比較的小さい。このためテルルの置換によりセレン-セレン結合は伸びるがセレン-テルル結合距離はほとんど変化しない。

一方 $t-Se$ では隣接鎖間相互作用が鎖構造を

(a)



(b)



(c)

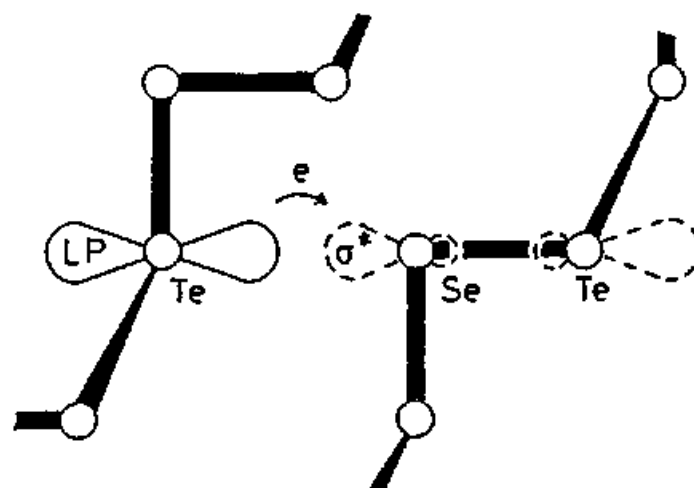


図 4 1. らせん鎖とその p-軌道間の相互作用を表した模式図
 (a) 1本のセレン鎖のセレンをテルルに置換した場合。
 (b) trigonal結晶セレンの鎖間相互作用。
 (c) 結晶セレンのセレンをテルルに置換した場合。

支配する重要な因子となる。図41(b)に示すように反結合の σ^* 軌道が隣接する鎖の原子のLP軌道と向いあう構造をとるため隣接鎖間には比較的強い結合が生ずる。従って鎖内共有結合は弱められ結合距離は伸びる。また図41(c)に示すように結晶ではテルル置換の影響は鎖内にとどまらず隣接する鎖にもおよぶので、セシニ-セシニ結合だけでなくセシニ-テルル結合の結合距離もテルル濃度の増加と共に大きくなると考えられる。

アモルファスセシニ-テルル混合系の結合距離のテルル濃度依存性が結晶よりおしる孤立鎖に近いことは興味深い。アモルファスでは鎖構造の乱れにより鎖間でLP軌道と σ^* 軌道が向いあうという結晶の有する規則性は失われていると思われる。このためアモルファスにおける鎖状構造はおしる孤立鎖に近い状態であると考えられる。

最近モルテナイト細孔中の孤立セシニ-テルル混合鎖について得られた ^{125}Te 核のメスバ

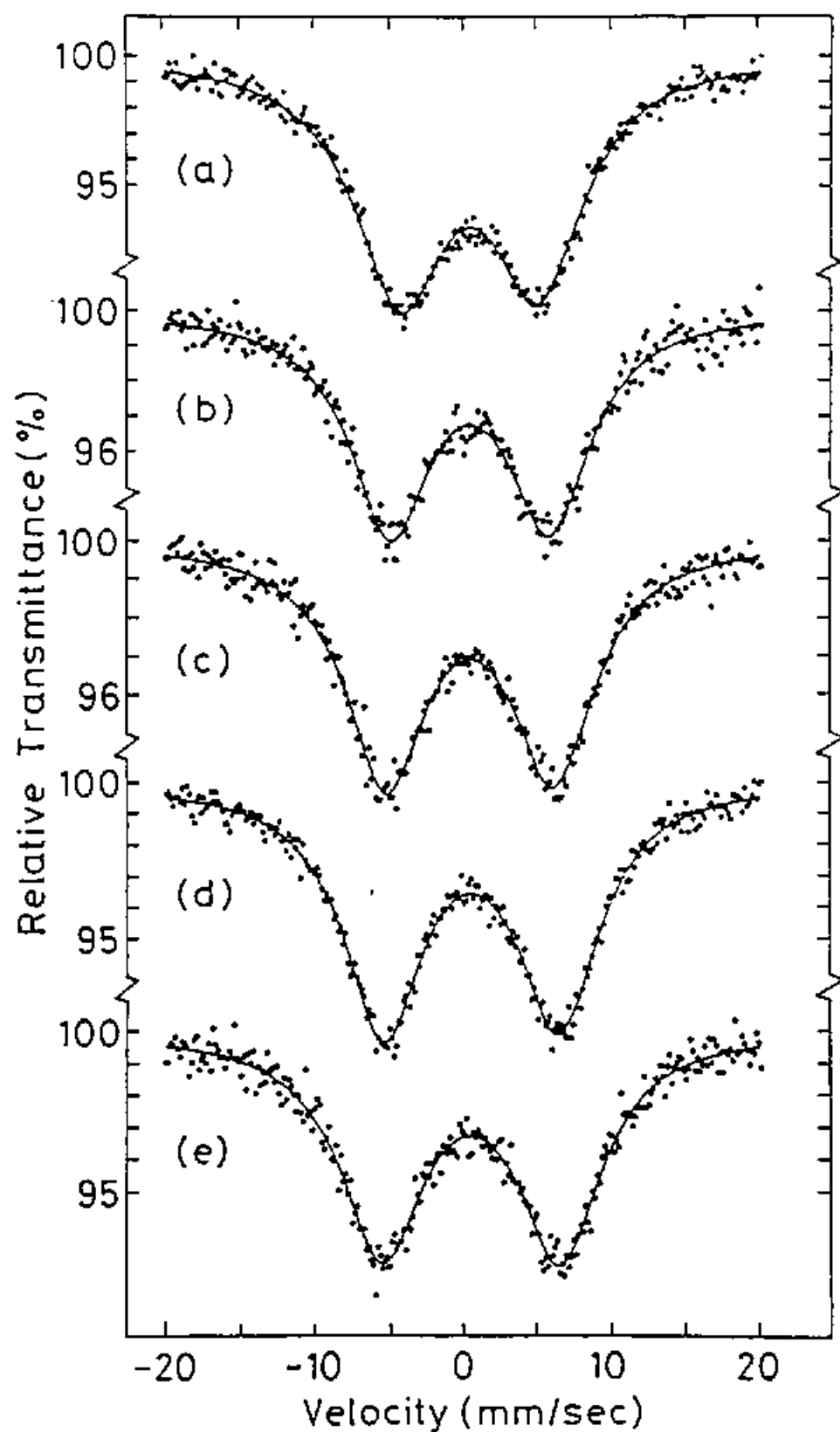


図 4.2. ^{125}Te 核を用いたモルデナイト細孔中の Te (a), $\text{Te}_{0.80}\text{Se}_{0.20}$ (b), $\text{Te}_{0.60}\text{Se}_{0.40}$ (c), $\text{Te}_{0.40}\text{Se}_{0.60}$ (d), $\text{Te}_{0.20}\text{Se}_{0.80}$ (e) のメスバウアー
スペクトル

30)
 ウアースペクトルを図42に示す。孤立混合鎖の四重極分裂は同じ組成の結晶よりも大きい。これは隣接鎖間相互作用が取り除かれることによりテルルが結晶に比べより異方的な環境に置かれ、核における電場勾配がより大きくなるためと考えられる。また孤立混合鎖の四重極分裂がテルル濃度の増加に伴い減少することはE X A F Sの結果から推測された鎖内のL P軌道と反結合 σ^* 軌道の間の相互作用の存在を示唆している。

4-5. 孤立セレン-テルル混合鎖のP A S

前節で述べたようにE X A F Sの結果は孤立したセレン-テルル混合鎖ではテルル濃度の増加と共にセレン-セレン結合長が伸びていくことを示す。しかしその結合長の変化はtrigonal結晶に比べて小さい。セレン-テルル混合系の結合状態の変化についてさらに詳細な検討を行なうため、ここでは光吸収係数の測定結果についてふれる。粉体試料の吸収係

数の測定には光音響分光法(PAS)を用いた。

図43に室温で測定した $M-Se_{1-x}Te_x$ の光音響(PA)スペクトルを示す。黄橙色をした $M-Se$ のPA信号は 1.8 eV 付近から立上がり 3.5 eV でほぼ飽和する。セレンをテルルに置換した孤立セレン-テルル混合鎖ではテルル濃度の増加に伴いこげ茶色に変色することを反映して吸収の立上がる位置は低エネルギー側に移動する。比較のため $t-Se_{1-x}Te_x$ のPAスペクトルを図44に示す。 $t-Se$ のPA信号の立上がる位置は 1.5 eV 付近で $M-Se$ に比べて低エネルギー側に移動している。またテルル濃度の増加に伴い光吸収端は低エネルギー側に移動し、その移動量は $M-Se_{1-x}Te_x$ に比べて著しく大きい。

PAスペクトルから粉末試料の光吸収係数を直接得ることは困難である。最近片山³¹⁾らはモルテナイト中のセレンの内蔵量が減少するとき、すなわちモルテナイト母体中のセレン原子数が減るとprobe光による光吸収量が減少

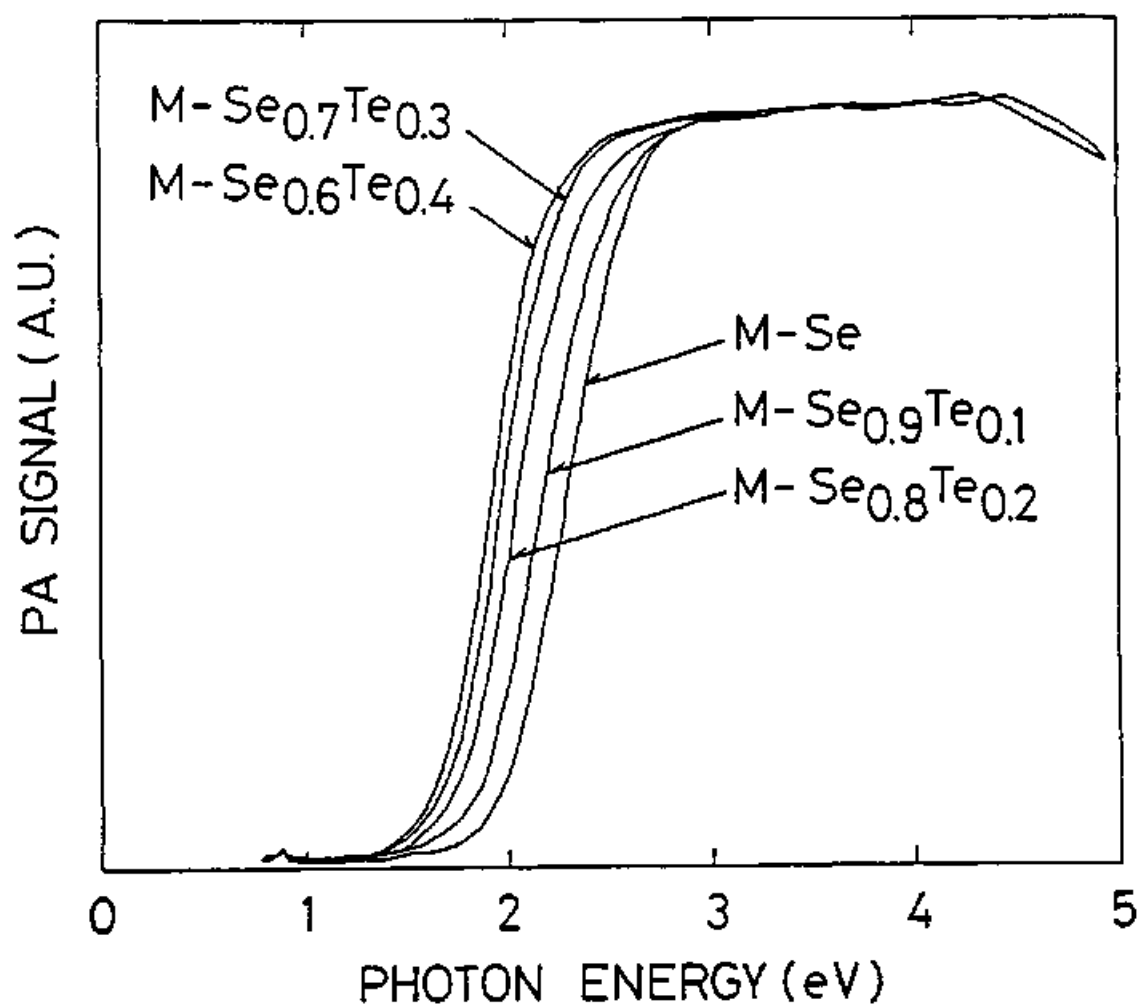


図 4.3. モルデナイト細孔中のセレン鎖 (M-Se) 及びセレン-テルル混合鎖 (M-Se_{1-x}Te_x) の室温における光音響 (PA) スペクトル。

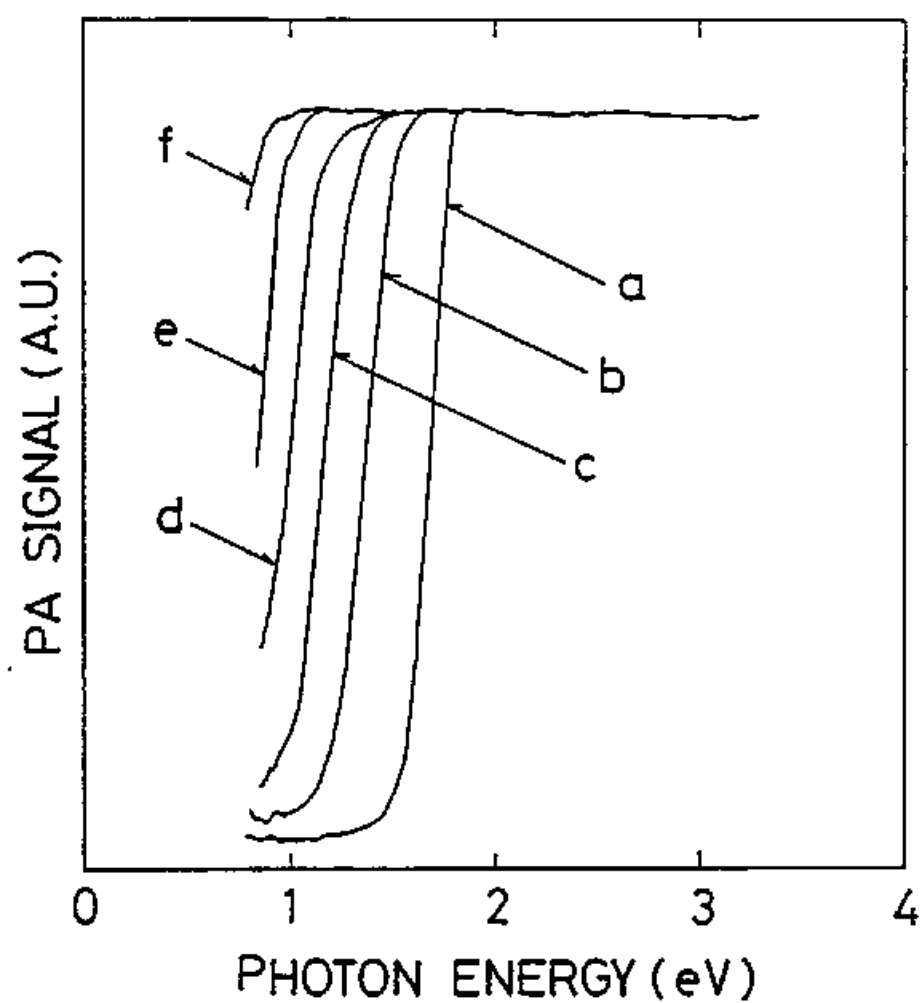


図 4.4. (a) trigonal 結晶セレン (t-Se), (b) t-Se_{0.9}Te_{0.1}, (c) t-Se_{0.8}Te_{0.2}, (d) t-Se_{0.7}Te_{0.3}, (e) t-Se_{0.6}Te_{0.4}, (f) t-Se_{0.5}Te_{0.5}の室温における PA スペクトル。

しセレン原子数に比例して P A 信号が弱くなることを見出した。(脚注*) 従、マカルコゲン内蔵量を変えた実験から試料の P A 信号の強度と光吸収係数 μ の相対値とを結びつけることができる(図 45 参照)。図 46 は $M-Se_{0.8}Te_{0.2}$ について細孔中のセレン、テルル原子数を飽和値(100%)の 80%, 60%, 40% に減らした試料の P A スペクトルである。単位体積中に含まれるセレン、テルル原子数の減少に比例して P A 信号が減少し、飽和が起きる領域が高エネルギー側に移動する。

図 47 は $M-Se$ および孤立セレン-テルル混合鎖について得られた光吸収係数 μ の相対値を、横軸にエネルギーをとりプロットしたものである。ここで P A スペクトルが飽和する領域の吸収係数は試料に依らず一定と仮定した。図 48 は アモルファスセレンの場合³²⁾にならう。

(*) EXAFS から求めたモルテナイト中のセレン周辺の動径分布関数 $|F(r)|$ はセレン原子数を減少させても飽和内蔵量の 10% まではほとんど変わらない。

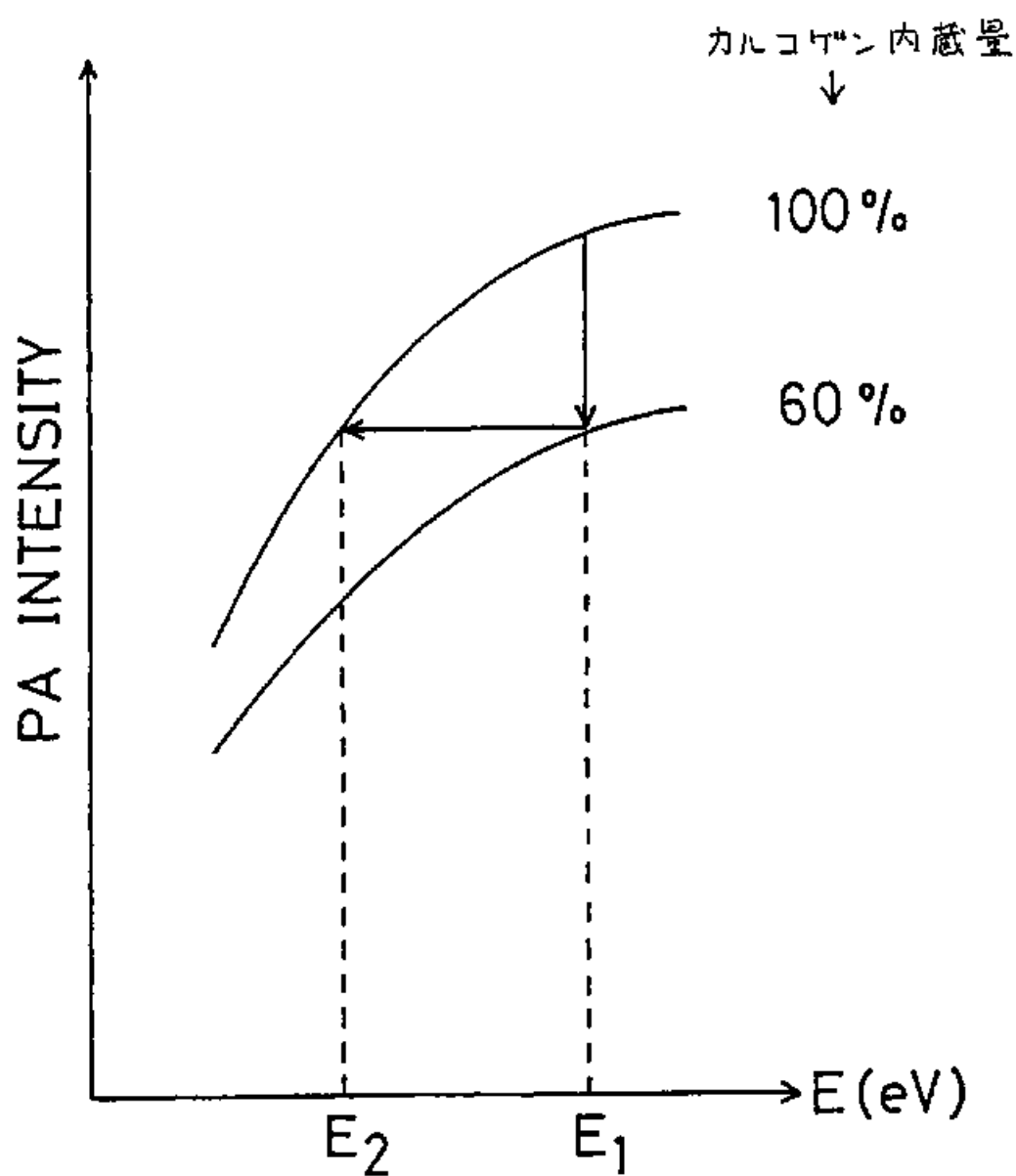


図 4 5. 細孔中に含まれるセレンおよびテルル原子を減らした試料の P A スペクトルから飽和吸蔵させた試料の光吸収係数 α の相対値を求める方法を示した模式図。ここで $\alpha(E_2)$ は $\alpha(E_1)$ の 60 % の大きさに対応する。

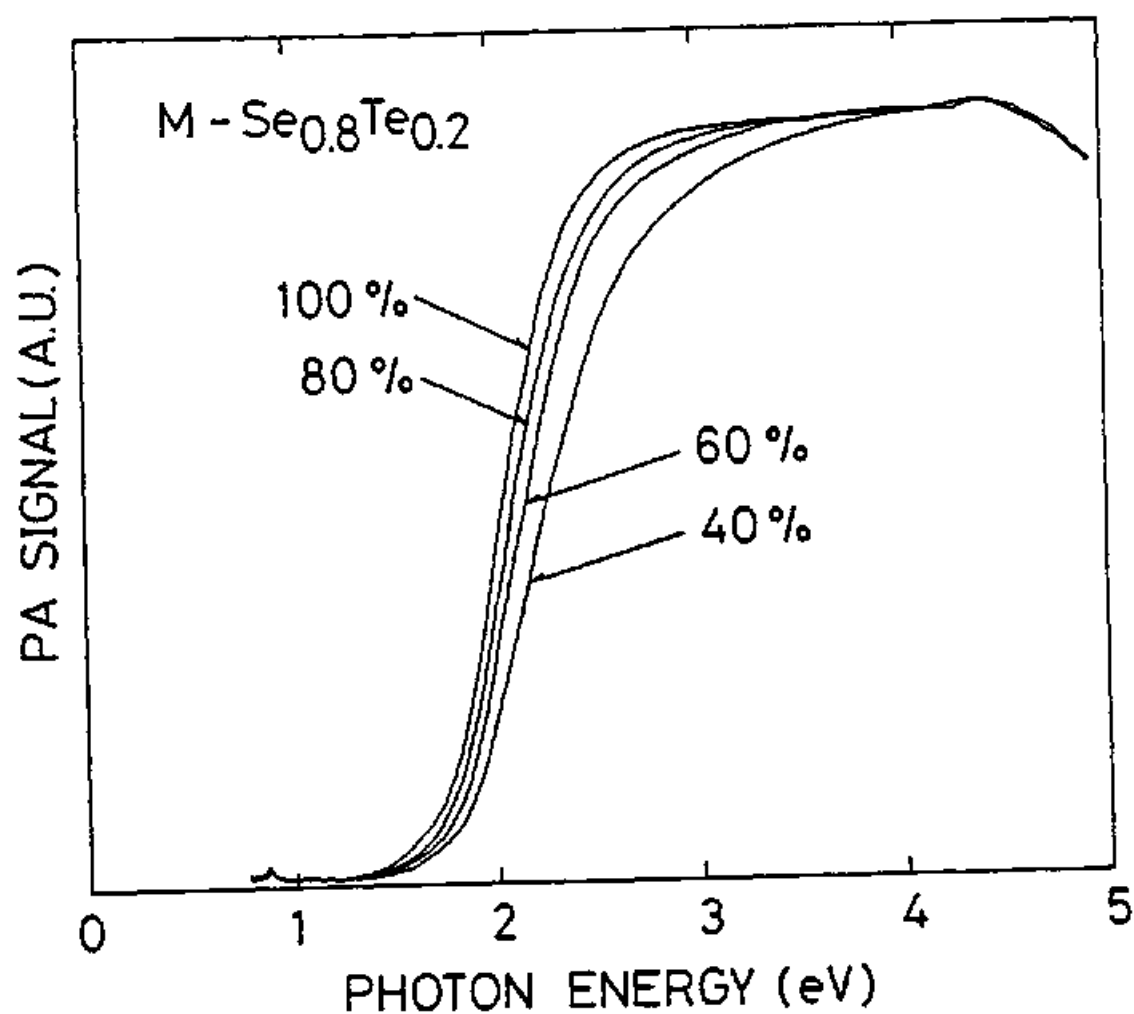


図 4 6. モルデナイト細孔中に飽和吸蔵させた $\text{Se}_{0.8}\text{Te}_{0.2}$ 孤立・混合類 (100%) および細孔中に含まれる原子数を飽和吸蔵量の 80%, 60%, 40% に減らした $\text{Se}_{0.8}\text{Te}_{0.2}$ 孤立混合類の PA スペクトル。

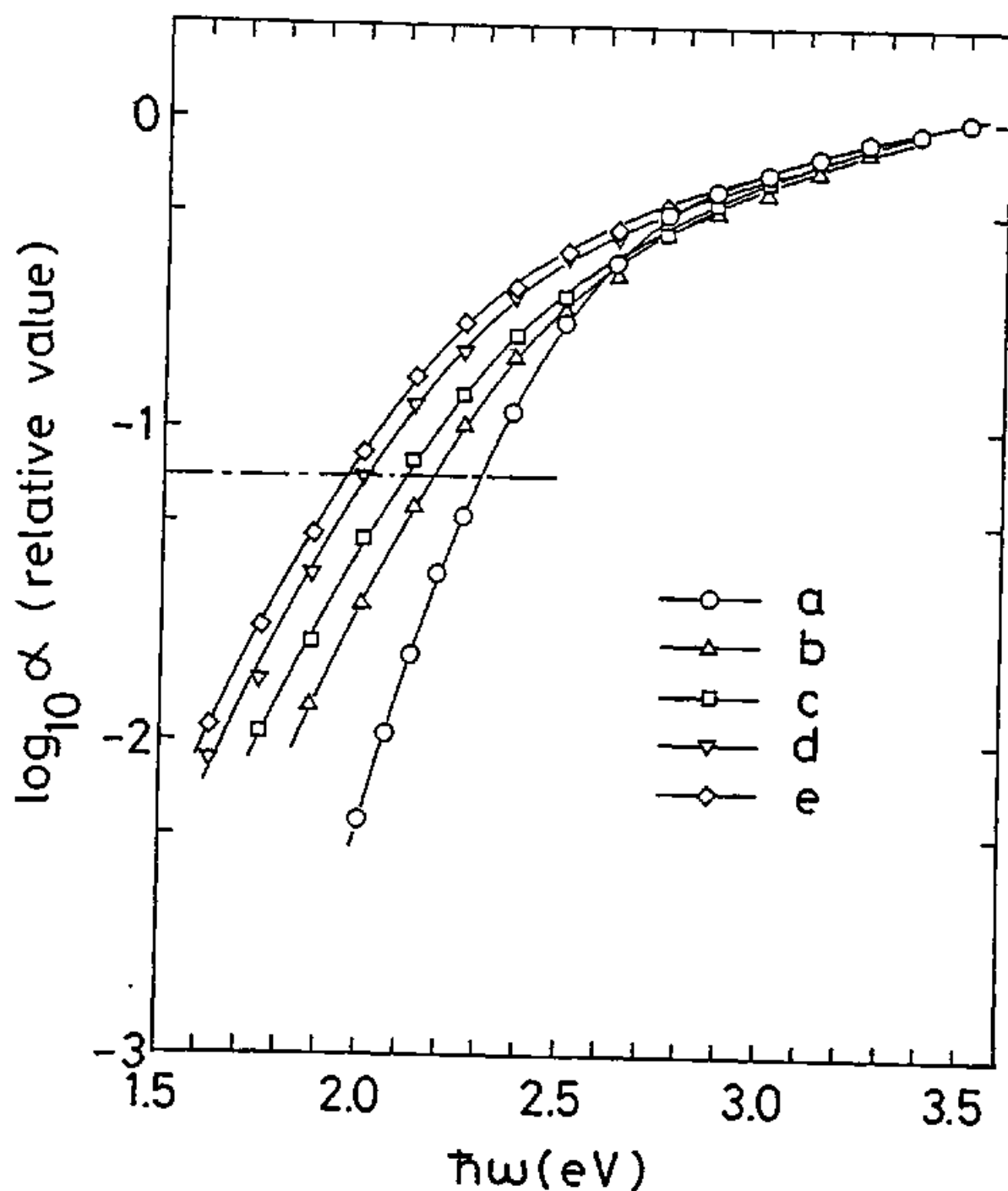


図 4.7. PA スペクトルから見積られたモルデナイト細孔中の孤立セレン鎖 (a) および $\text{Se}_{0.9}\text{Te}_{0.1}$ (b)、 $\text{Se}_{0.8}\text{Te}_{0.2}$ (c)、 $\text{Se}_{0.7}\text{Te}_{0.3}$ (d)、 $\text{Se}_{0.6}\text{Te}_{0.4}$ (e) 孤立混合鎖の光吸収係数 α の相対値をエネルギーに対してプロットしたグラフ。1 点鎖線は M-Se の 2.3 eV における α を示す。本文に述べるように各 α がこの鎖線を横切るエネルギーを E_g と定めた。

M-Se の吸収係数 $\alpha(\omega)$ と光エネルギー $\hbar\omega$ が

$$\hbar\omega \cdot \alpha(\omega) \sim (\hbar\omega - E_g) \quad (15)$$

の関係式で表わされると仮定して得たグラフである。一次元性が強くバンド端が鋭く立ち上がる。このことを反映して図から明らかのように $\hbar\omega \cdot \alpha(\omega)$ と光エネルギー $\hbar\omega$ との間には直線関係が得られる。この図48から外挿して求めた光学ギャップ E_g は 2.3 eV で a-Se の $E_g = 2.05 \text{ eV}$ よりも大きい。テルル添加に伴う E_g の変化は M-Se の $E_g = 2.3 \text{ eV}$ の吸収係数の値を横切るエネルギーをそれぞれの E_g と定めた。図49にテルル濃度に対して E_g の変化をプロットした。比較のため透過率³³⁾およびPAS測定^(*)から決定した $\text{t-Se}_{1-x}\text{Te}_x$ の E_g をあわせ図示した。

M-Se の E_g は t-Se の E_g に比べ約 0.5 eV 大きい。これは EXAFS より明らかにな。た M-Se の鎖内共有結合長が t-Se より短いという結果と矛盾しない。また $\text{M-Se}_{1-x}\text{Te}_x$ に比べ $\text{t-Se}_{1-x}\text{Te}_x$ の

(*) trigonal セレン-テルル混合系の PAS による研究は Bhatnagar³⁴⁾ によっても報告されており、今回の我々の結果とコンシステントである。

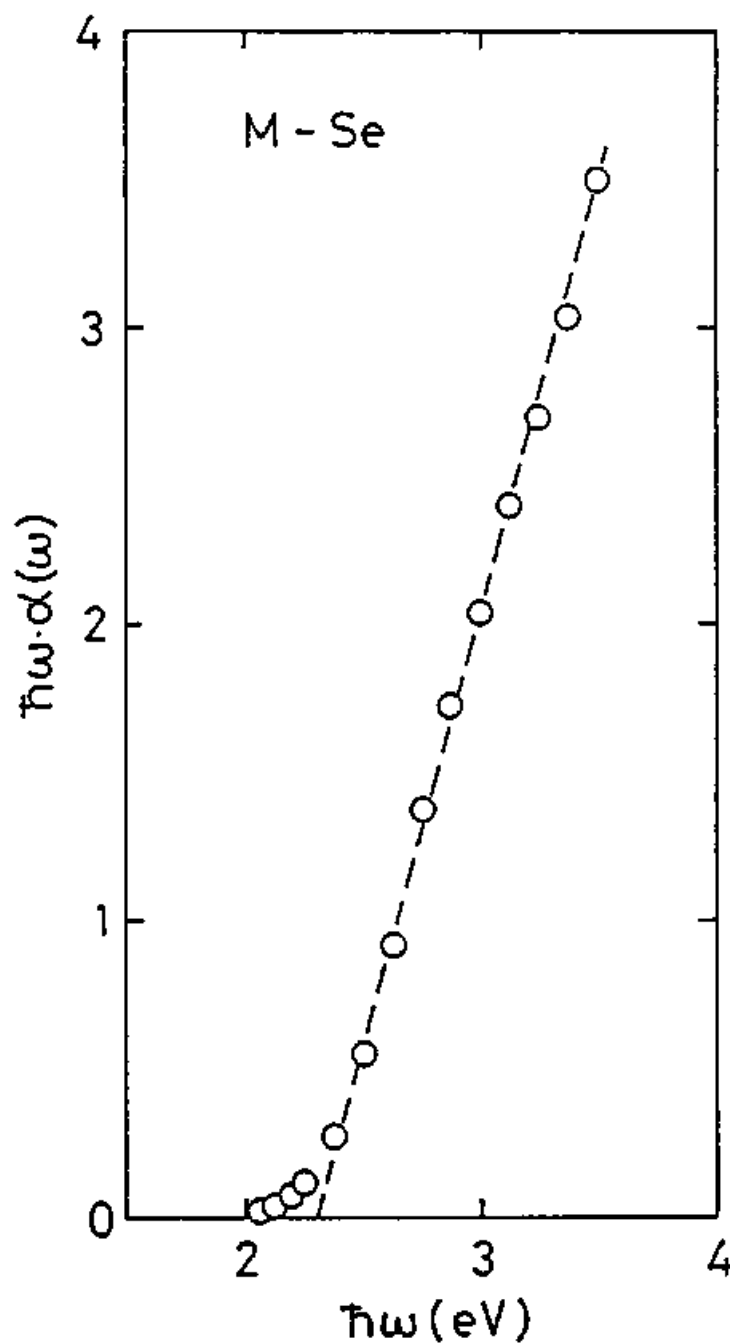


図 4 8. モルデナイト細孔中のセレンの $\hbar\omega \cdot \alpha(\omega)$ をエネルギーに対してプロットした図。 $\hbar\omega \cdot \alpha(\omega) \sim (\hbar\omega - E_g)$ の関係式が満たされている。破線とエネルギー軸の交点から $E_g = 2.3\text{eV}$ の値を得た。

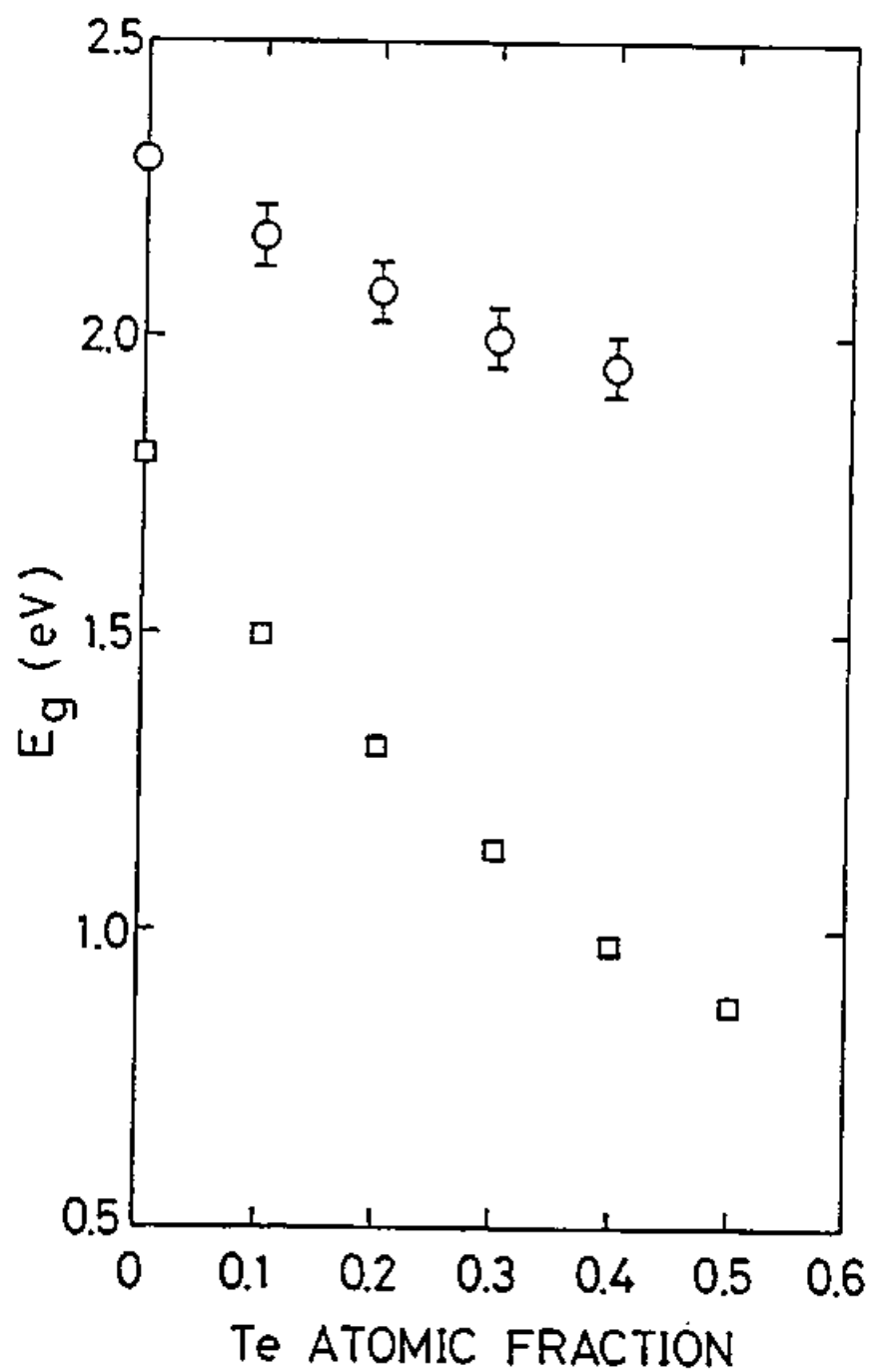


図 4 9. モルデナイト細孔中のセレン鎖及びセレン-テルル混合鎖 (○)、および trigonal 結晶セレン-テルル混合系 (□) の E_g のテルル濃度変化。

ほうがテルル濃度変化に伴う E_g の変化量が大きいのは隣接鎖間相互作用が存在するためと考えられる。孤立鎖のセシンをテルルに置換することにより E_g が小さくなっていくことは、セシン-セシン間の結合が弱められるという EXAFS の結果と関係していると考えられる。詳細についてはバンド計算等による理論的研究が待たれる。

10

15

§ 5. ま と め

(1) 結晶セレン, アモルファスセレンおよびモルテナイト細孔中の1本鎖セレンに関するEXAFSの測定結果についての解析処理方法をそれぞれのデータを対比して検討し、次のような点が明らかになった。(a) 波数 k を決めるエネルギーの原点 E_0 は結合距離の絶対値の導出に強く反映される。カーブフィットの際に E_0 をパラメータに加えて解析するほうがreasonableな結果を得る。(b) TeoとLeeによる後方散乱振幅の理論計算値は多電子効果が考慮されていないので実測されるEXAFS振動の振幅よりも大きい。従ってEXAFSから正しい配位数を求めるには配位数既知の適当な標準試料を選び、その後方散乱振幅の実測値を使用し適当なスケール因子 S を決める必要がある。(c) 後方散乱振幅の波数依存性が異なることを利用して混合系でセレンに隣接するセレンと、隣接するテールを区別することができた。

(2) モルテナイト細孔中の孤立セレン鎖の配位数は結晶セレン同様2である。結合距離は 2.34 \AA で結晶セレンよりも 0.03 \AA 短い。これは隣接鎖間相互作用が除かれると鎖内共有結合が強くなることを示唆する。オス近接までの原子間距離の決定から孤立鎖の結合角は 102.1° 二面角は 74.7° で結晶セレンよりゆるく巻いた3.5回らせん構造をとることがわかった。また、モルテナイト細孔中のセレンの内蔵量を飽和吸蔵量の10%まで減らしても形成される孤立鎖の構造に本質的な差はなかった。細孔中に分布するアルカリ金属イオン周辺に配位するのは酸素原子で、アルカリ金属イオンとセレン原子との間に強い結合は存在しない。

(3) セレン-テルル混合鎖ではセレンの隣にテルルが配位する確率 P はテルル濃度に比例して大きくなる。これは混合鎖の中でセレンとテルルがランダムに配列していることを意味する。セレン-テルル結合距離はセレン-セレン結合距離よりも約 0.2 \AA 長い。孤立鎖の

セシンをテルルに置換していくときテルル 50 at.% までの濃度範囲の結果は、セシニ-テルル結合距離はほとんど変化しないがセシニ-セシン結合距離はテルル濃度の増加に伴い大きくなることを示す。これはテルルの $L P$ 軌道からセシンの反結合 σ^* 軌道への荷電移動が起こりセシニ-セシン結合が弱められるためと考えられる。

(4) PAS から求められた $M-Se$ の光学ギャップは $2.3 eV$ で $t-Se$ に比べ著しく大きい。セシンをテルルに置換したモルデナイト細孔中の孤立セシニ-テルル混合鎖の光学ギャップのテルル濃度変化は、隣接鎖間相互作用の加わる trigonal 結晶混合系に比べると小さい。これは $EXAFS$ から明らかになったテルル置換に伴うセシニ-セシン結合長の変化を反映したものである。

謝辞

四回生の時から長年にわたり御指導下さり、
 また本論文をまとめるにあたりいろいろ貴重な
 議論、御助言をいただいた遠藤裕久先生に
 心から感謝いたします。田村剛三郎先生、八
 尾誠先生にも長年にわたり御指導をいただき
 ました。福留秀雄先生、井川淳志君には理論
 面から多くの有意義な議論をしていただきま
 した。E X A F S 実験とその解析について大
 柳宏え博士から事細かく御指導いただきました。
 またフォトンファクトリーの野村冒治博
 士、小山篤氏にもE X A F S 実験に関して大
 変お世話になりました。機器分析センターの
 中山先生には原子吸光分析について御指導い
 たいただきました。P A S 実験とその解析には片
 山芳則君に協力していただきました。最後に
 本論文作成に至るまでに研究室の先輩、後輩
 のかたかたや物理教室のいろいろなかたかた
 に様々な事で御援助をいただきました。心か
 ら感謝いたします。

References

- 1) P. Cherin and P. Unger: *Inorg. Chem.* **6** (1967) 1589.
- 2) J. Donohue: "*The structure of the elements*" (John Wiley & Sons, Inc. 1974).
- 3) J. Robertson: *Adv. Phys.* **32** (1983) 361.
- 4) H. Fukutome: *Prog. Theor. Phys.* **71** (1984) 1.
井川淳志: 修士論文 (1987).
A. Ikawa and H. Fukutome: private communication.
T. Oka and H. Fukutome: *Prog. Theor. Phys.* **79** (1988) 608.
- 5) P. Cherin and P. Unger: *Acta Cryst.* **23** (1967) 670.
- 6) M. H. Brodsky: "*Light Scattering in Solids*" (Springer Berlin 1975) Chap. 5, p. 208.
G. Lucovsky: "*The Physics of Selenium and Tellurium*" (Springer 1979) p. 178.
- 7) C. S. Kim and P. Boolchand: *Phys. Rev.* **B19** (1979) 3187.
- 8) W. M. Meier: *Z. Krystallogr.* **115** (1961) 439.
- 9) K. Itabashi, T. Fukushima and K. Igawa: *ZEOLITES* **6** (1986) 30.
- 10) V. N. Bogomolov, S. V. Kholodkevich, S. G. Romanov and L. S. Agroskin: *Solid State Commun.* **47** (1983) 181.
- 11) K. Tamura, S. Hosokawa, H. Endo, S. Yamasaki and H. Oyanagi: *J. Phys. Soc. Jpn.* **55** (1986) 528.
- 12) H. Endo, M. Inui, M. Yao, K. Tamura, H. Hoshino, Y. Katayama and K. Maruyama: *Z. Phys. Chem.* **156** (1988) 507.
- 13) J. B. Parise, J. E. MacDougall, N. Herron, R. Farlee, A. W. Sleight, Y. Wang, T. Bein, K. Moller and L. M. Moroney: *Inorg. Chem.* **27** (1988) 221.
- 14) O. Terasaki, K. Yamazaki, J. M. Thomas, T. Ohsuna, D. Watanabe, J. V. Sanders and J. C. Barry: *Nature* **330** (1987) 58.
- 15) H. Oyanagi, T. Matsushita, M. Ito and H. Kuroda: *KEK Report* 83-30 (1984).
- 16) 「P F - EXAFS 実験の手引」 (財) 高エネルギー加速器科学研究奨励会研修会 (1985).
- 17) A. Rosenzweig and A. Gersho: *J. Appl. Phys.* **47** (1976) 64.
- 18) D. E. Sayers, E. A. Stern and F. W. Lytle: *Phys. Rev. Lett.* **27** (1971) 1204.
- 19) E. A. Stern: *Phys. Rev.* **B10** (1974) 3027.
- 20) C. A. Ashley and S. Doniach: *Phys. Rev.* **B11** (1975) 1279.
- 21) P. A. Lee and J. B. Pendry: *Phys. Rev.* **B11** (1975) 2795.
- 22) W. L. Schaich: *Phys. Rev.* **B8** (1973) 4028.
- 23) J. J. Boland, S. E. Crane and J. D. Baldeschwieler: *J. Chem. Phys.* **77** (1982) 142.
- 24) T. Ishii: *Prog. Theor. Phys.* **72** (1984) 412.
- 25) B.-K. Teo: "*EXAFS: Basic Principles and Data Analysis*" (Springer-Verlag 1986) p. 287 Appendix II from G. G. Johnson and E. W. White, *ASTM Data Series DS 46* (1970).

- 26) B.-K. Teo and P. A. Lee: Am. Chem. Soc. **101** (1979) 2815.
- 27) 遠藤裕久 八尾誠: 表面 **25** (1987) **394**.
- 28) V. N. Bogomolov, V. V. Poborchy, S. G. Romanov and S. I. Shagin: J. Phys. C **18** (1985) L313.
- 29) M. Springborg and R. O. Jones: J. Chem. Phys. **88** (1988) 2652.
- 30) H. Sakai, M. Yao, M. Inui, K. Maruyama, K. Tamura, K. Takimoto and H. Endo: J. Phys. Soc. Jpn. **57** (1988) 3587.
- 31) Y. Katayama, M. Yao, Y. Ajiro, M. Inui and H. Endo: in preparation for publication.
- 32) E. A. Davis: J. Non-Cryst. Solids **4** (1970) 107.
- 33) E. Sutter: phys. stat. sol. **33** (1969) 749.
- 34) A. K. Bhatnagar and S. V. Subrahmanyam: Solid State Commun. **42** (1982) 281.